

CHM-13212

Chimie quantique

par

T. Tung Nguyen-Dang
Département de chimie, FSG
Université Laval, Québec

A-2005

Table des matières

1	PRINCIPES GÉNÉRAUX	1
1.1	État quantique	1
1.1.1	Postulat 1 : État quantique	1
1.1.2	Postulat 2 : Évolution temporelle d'un état quantique	3
1.2	Propriétés observables	6
1.2.1	Postulat 3 : Propriétés observables et opérateurs	7
1.2.2	Postulat 4 : Mesure d'une propriété	8
1.2.3	Postulat 5 : Moyenne d'une propriété physique	9
1.3	Discussions des postulats	12
1.3.1	Équivalence des deux formes du postulat 5	12
1.3.2	Propriétés des états stationnaires	14
1.3.3	Compatibilité des grandeurs physiques	14
1.3.4	Théorème variationnel	16
1.4	Complément A : Opérateurs en quantique	18
1.4.1	Fonctions de carré sommable et opérateurs	18
1.4.2	Opérateur linéaire	18
1.4.3	Opérateur identité et opérateur nul :	19
1.4.4	Égalité ou équivalence de 2 opérateurs :	19
1.4.5	Somme de 2 opérateurs :	19
1.4.6	Produits de 2 opérateurs :	20
1.4.7	Opérateur adjoint et HERMITICITÉ	21
1.4.8	Théorèmes sur l'hermiticité :	22
1.4.9	Fonctions propres et valeurs propres d'un opérateur :	23
1.5	Complément B : Principe général de spectroscopie	24
1.6	Exercices	27

2	SYSTÈMES MODÈLES SIMPLES	29
2.1	Particule dans une boîte	29
2.1.1	Boîte uni-dimensionnelle	29
2.1.2	Boîte tridimensionnelle	34
2.2	Oscillateur harmonique	39
2.2.1	Potentiel	39
2.2.2	Hamiltonien	40
2.2.3	Oscillateur unidimensionnel : Solutions	42
2.2.4	Oscillateur multidimensionnel : Solutions	48
2.3	Exercices	51
3	SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES	55
3.1	Systèmes à deux corps : mouvements du centre de masse et mouvements relatifs	55
3.1.1	Hamiltonien	56
3.1.2	Référentiel du centre de masse	56
3.1.3	Séparation entre le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif	58
3.2	Mouvement interne	59
3.2.1	Hamiltonien en coordonnées polaires	59
3.2.2	Constantes du mouvement	61
3.2.3	Moment angulaire quantique	62
3.2.4	Séparation des variables en coordonnées polaires	66
3.3	Propriétés des solutions	68
3.3.1	Récapitulation	68
3.3.2	Orbitales atomiques	69
3.3.3	Équations aux valeurs propres	69
3.3.4	Spin-orbitales	72
3.3.5	Représentations graphiques des orbitales	73
3.4	Exercices	76
4	SYSTÈMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS	84
4.1	Modèle des électrons indépendants	84
4.1.1	Hamiltonien	84
4.1.2	Orbitales et spin-orbitales atomiques	86
4.2	Principe de Pauli	88
4.2.1	Symétrie permutatonnelle	88
4.2.2	Principe de Pauli-énoncé général	89

4.2.3	Déterminants de Slater	90
4.2.4	Principe d'exclusion	92
4.2.5	Méthode de Hartree-Fock (SCF-HF)	93
4.3	Atomes polyélectroniques	95
4.3.1	Configuration électronique des éléments	95
4.4	Termes spectraux	99
4.4.1	Terme spectral : Définition	99
4.4.2	Addition de 2 moments angulaires : Règles	100
4.4.3	Exemples	100
4.4.4	Couplage spin-orbite : mélange de L et S	102
4.4.5	Règles de Hund	103
4.5	Complément A : Propriétés des éléments	105
4.5.1	Potentiels d'ionisation	105
4.5.2	Affinité électronique	108
4.6	Exercices	111
5	ORBITALES MOLÉCULAIRES	116
5.1	Approximation de Born-Oppenheimer	117
5.1.1	Hamiltonien moléculaire	117
5.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	118
5.2	Orbitales moléculaires : généralités	120
5.2.1	Modèle des électrons indépendant	120
5.2.2	Symétrie moléculaire	120
5.3	Méthode LCAO	124
5.3.1	Cas école : combinaisons linéaires de 2 OA	124
5.3.2	Propriétés qualitatives des solutions	126
5.3.3	Généralisation : règles du développement LCAO	133
5.4	Études de molécules spécifiques	135
5.4.1	H_2^+ et molécules diatomiques A_2	135
5.4.2	Le fluorure d'hydrogène, HF	139
5.4.3	Les molécules H_2O et BeH_2	142
5.5	Exercices	146

Chapitre 1

PRINCIPES GÉNÉRAUX

1.1 État quantique

Les principes généraux de la mécanique quantique s'énoncent sous la forme de cinq postulats. Le premier postulat définit la notion d'état quantique. Cette notion vient remplacer le concept d'état classique défini par la donnée des positions et vitesses des particules constituant un système. Le second postulat définit l'évolution temporelle d'un état quantique en nous donnant l'équation de mouvement quantique, appelée équation de Schrödinger ; cette équation joue le même rôle que l'équation de Newton en mécanique classique.

1.1.1 Postulat 1 : État quantique

Énoncé

L'état d'un système qui, classiquement est spécifié par les coordonnées (q_1, q_2, \dots) , est complètement décrit par une fonction $\Psi(q_1, q_2, \dots, t)$, dite **fonction d'état** ou **fonction d'onde**, dont le module au carré donne la densité de probabilité de trouver instantanément le système dans la configuration (q_1, q_2, \dots) au temps t .

$$P(q_1, q_2, \dots, t) = |\Psi(q_1, q_2, \dots, t)|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N \quad (1.1)$$

En corollaire, on doit avoir :

$$\int |\Psi|^2 dV = 1 \quad (1.2)$$

En d'autres termes Ψ doit être **normée**. Par conséquent Ψ doit être **de carré sommable**.

Notons que même normée, Ψ est déterminée à un facteur de phase¹ près. De plus, on demande à Ψ d'être **différentiable et finie** partout.

Exemples

1. L'atome d'hydrogène est constitué de deux particules : un électron, de masse m_e , et de vecteur de position \vec{r}_e , et un noyau, le proton, de masse M_H , et de vecteur de position \vec{R}_N .

Un état de l'atome serait décrit par une fonction de carré sommable de ces deux vecteurs de position, typiquement de la forme

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_N, t)$$

2. Les mouvements de translation d'une molécule diatomique AB dans la direction des x sont décrits par une fonction d'état de la forme

$$\Psi(X, t)$$

où X est la composante selon x du vecteur de position du centre de masse de la molécule :

$$X = \frac{m_A X_A + m_B X_B}{m_A + m_B}$$

3. Un gaz de N_0 molécules diatomiques AB est décrit par $3N_0$ degrés de liberté de translation, les N_0 vecteurs de position \vec{R}_k , $k = 1, 2, \dots, N_0$ des centres de masse des N_0 molécules.

Pour décrire les mouvements de translation de ces molécules, il faudrait donc utiliser une fonction de carré sommable de ces vecteurs de position \vec{R}_k , de la forme

$$\Psi(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_0}\}, t)$$

4. Les mouvements de vibration d'une molécule diatomique AB sont décrits, en mécanique classique, par les variations de l'élongation $x = R - R_e$, où R est la longueur de liaison instantanée de la molécule, R_e , sa valeur au repos.

En mécanique quantique, on décrirait donc ces mouvements par une fonction d'état de la forme

$$\Psi(x, t)$$

et qui est de carré sommable en x .

¹Un facteur de phase est un facteur complexe constant de module unitaire. On peut l'écrire $e^{i\delta}$, où δ est un angle quelconque, appelé *phase*

1.1.2 Postulat 2 : Évolution temporelle d'un état quantique

Équation de Schrödinger

Si le système n'est pas perturbé, l'évolution de son état est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

où \hat{H} est l'opérateur suivant, appelé **Hamiltonien** du système :

$$\hat{H} \equiv \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + V(q_1, q_2, \dots, t) \quad (1.4)$$

Exemples

1. Pour l'atome d'hydrogène (exemple 1 ci-haut)

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_e^2 + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \right) \nabla_N^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{R}_N|}$$

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

2. L'Hamiltonien décrivant les mouvements de translation le long de x d'une molécule AB (exemple 2 ci-haut) est simplement

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{\partial^2}{\partial X^2}, \quad m = m_A + m_B$$

car un mouvement de translation (uniforme) en est un qui se produit en l'absence de force, c'est-à-dire que le potentiel V est constant. On peut le poser égal à zéro.

3. L'Hamiltonien décrivant les $3N_0$ degrés de liberté de translation d'une mole de gaz diatomique AB (de masse m) est

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N_0} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_k^2.$$

4. Dans le modèle de l'oscillateur harmonique, on décrit les mouvements de vibration d'une molécule diatomique AB (exemple 3 ci-haut) par

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

où μ est la masse réduite de la molécule, ω est sa fréquence vibrationnelle.

Remarque :

On note que l'équation de Schrödinger (1.3) est du premier ordre par rapport au temps : en dépit d'une ancienne terminologie, ce n'est pas une équation d'onde. Elle décrit un développement temporel déterministe de l'état quantique : si la fonction d'état, Ψ , est connue au temps t_0 , alors elle est déterminée de façon non-ambiguë à tout temps ultérieur, $t > t_0$. Que la fonction d'état, Ψ , elle-même admette une interprétation probabiliste (selon le **postulat 1**) n'implique aucunement que la mécanique quantique soit non-déterministe.

États stationnaires

Dans le cas où le potentiel $V(q_1, q_2, \dots)$ est **indépendant du temps**, correspondant à un **système conservatif** en mécanique classique, il existe un ensemble de solutions particulières à l'équation de Schrödinger (1.3) qui sont de la forme

$$\Psi_k(q_1, q_2, \dots, t) = \exp \left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) E_k t \right\} \psi_k(q_1, q_2, \dots) \quad (1.5)$$

avec $\psi_k(q_1, q_2, \dots)$ **indépendante du temps** et satisfaisant

$$\hat{H} \psi_k(q_1, q_2, \dots) = E_k \psi_k(q_1, q_2, \dots) \quad (1.6)$$

c.à.d. $\psi_k(q_1, q_2, \dots)$ est une **fonction propre** de l'Hamiltonien \hat{H} avec **valeur propre** E_k . Ces solutions particulières décrivent des états spéciaux appelés **états stationnaires**. L'équation aux valeurs propres (1.6) est souvent appelée **équation de Schrödinger indépendante du temps**. Elle définit les états stationnaires et n'a un sens que si le système est conservatif. Toujours dans le cas d'un système conservatif, un état quelconque, décrit par une solution générale Ψ_{gen} de l'équation de Schrödinger (1.3), peut être développé en termes des états stationnaires ψ_k , selon

$$\Psi_{gen}(q_1, q_2, \dots, t) = \sum_k c_k \exp \left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) E_k t \right\} \psi_k(q_1, q_2, \dots) \quad (1.7)$$

Les coefficients c_k dans ce développement sont indépendants du temps et sont déterminés de façon non-équivoque par l'état initial. On montre que (voir problème 4)

$$c_k = \int dV \psi_k(q_1, q_2, \dots)^* \Psi_{gen}(q_1, q_2, \dots, 0). \quad (1.8)$$

C'est surtout l'équation de Schrödinger indépendante du temps, (1.6), qui concerne la chimie quantique : on cherche en effet à obtenir les fonctions d'onde décrivant les états stationnaires, et surtout l'état de plus basse énergie, **l'état fondamental**, des atomes et des molécules. Les transitions observées en spectroscopie s'effectuent entre ces états stationnaires ; leur détermination est donc un prérequis pour l'étude de la spectroscopie. Cependant il faut bien se rappeler que c'est **l'équation de Schrödinger dépendante du temps**, (1.3), qui est l'équation fondamentale de la mécanique quantique : elle joue le même rôle que l'équation de Newton en mécanique classique, soit celui d'une **équation de mouvement**.

Exemples

1. Les fonctions

$$\Psi_1(X, t) = C e^{-iE_1 t/\hbar} \sin(\pi X/L)$$

et

$$\Psi_2(X, t) = C e^{-iE_2 t/\hbar} \sin(2\pi X/L),$$

avec $E_1 = h^2/8mL^2$, $E_2 = 4E_1$, ($C = \sqrt{2/L}$ est une constante de normalisation), sont fonctions propres de l'Hamiltonien

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial X^2)$$

descrivant le mouvement unidimensionnel de translation d'une particule de masse m dans l'intervalle $X \in [0, L]$ (modèle de la particule dans une boîte, voir ch. 2). Elles satisfont

$$\hat{H}\Psi_1(X, t) = E_1\Psi_1(X, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_1(X, t)}{\partial t}$$

$$\hat{H}\Psi_2(X, t) = E_2\Psi_2(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_2(X, t)}{\partial t}$$

et décrivent des **états stationnaires**.

Par contre

$$\Psi(X, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi_1(X, t) + \Psi_2(X, t)\}$$

satisfait bien

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(X, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(X, t)$$

mais n'est pas une fonction propre de \hat{H} :

$$\hat{H}\Psi(X, t) \neq \text{Const.}\Psi(X, t)$$

Cette fonction ne décrit pas un état stationnaire de ce système. On l'appelle état non-stationnaire ou **paquet d'ondes** du système.

2. Les fonctions $\varphi_0(x) = (\alpha/\pi)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2}$ et $\varphi_1(x) = (4\alpha^3/\pi)^{1/4}xe^{-\alpha x^2/2}$, avec $\alpha = \mu\omega/\hbar$, sont fonctions propres de l'Hamiltonien

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2) + (1/2)\mu\omega^2 x^2$$

d'un oscillateur harmonique 1D de masse réduite μ et de fréquence ω .

$$\hat{H}\varphi_0(x) = \frac{\hbar\omega}{2}\varphi_0(x)$$

$$\hat{H}\varphi_1(x) = \frac{3\hbar\omega}{2}\varphi_1(x)$$

Elles correspondent à deux **états stationnaires** de l'oscillateur, décrits par

$$\Psi_0(x, t) = e^{-(i/\hbar)(\hbar\omega/2)t}\varphi_0(x)$$

$$\Psi_1(x, t) = e^{-(i/\hbar)(3\hbar\omega/2)t}\varphi_1(x)$$

Un exemple de **paquet d'ondes** de ce système peut être obtenu en prenant une combinaison linéaire quelconque de ces deux fonctions, par exemple

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2}\{\Psi_0(x, t) + \sqrt{3}\Psi_1(x, t)\}$$

On vérifiera que cette fonction satisfait bien l'équation de Schrödinger dépendante du temps, (1.3), mais pas l'équation aux valeurs propres (1.6).

1.2 Propriétés observables

Comment extraire de l'information sur les propriétés physiques mesurables, encore appelées observables, à partir de la fonction d'état ? Les postulats 3-5 de la mécanique quantique nous apprennent comment le faire. Ils énoncent la quantification de ces observables comme un fait général de la nature au niveau microscopique. Cette quantification s'exprime mathématiquement sous la forme d'une équation aux valeurs propres pour un opérateur hermitien (hermitique) associé à la grandeur physique concernée, postulats 3 et 4. La mesure de cette grandeur physique sur le système préparé dans un état quelconque donne une de ces valeurs quantifiées avec une certaine probabilité. Le postulat 5 nous apprend comment la calculer.

1.2.1 Postulat 3 : Propriétés observables et opérateurs

Énoncé

A chaque propriété physique, $O(q_k, p_k)$ du système correspond un opérateur linéaire et hermitien \hat{O} construit selon la règle de correspondance suivante :

– **coordonnées**

$$q_k \rightarrow \hat{q}_k \quad (1.9)$$

– **impulsions conjuguées (quantités de mouvement)**

$$p_k \rightarrow \hat{p}_k \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k} \quad (1.10)$$

Note : Comme l'opérateur de position \hat{q}_k est multiplicatif (multiplication par q_k), on l'écrit souvent sans l'accent circonflexe, confondant l'opérateur \hat{q}_k avec la variable q_k .

Les opérateurs \hat{q}_k et \hat{p}_k ne sont pas commutatifs. En fait, ils obéissent à la relation de commutation suivante

$$[\hat{q}_k, \hat{p}_l] = \hat{q}_k \hat{p}_l - \hat{p}_l \hat{q}_k = i\hbar \delta_{kl} \quad (1.11)$$

où δ_{kl} , le symbole de *Kronecker*, vaut 0 si $k \neq l$ et 1 dans le cas contraire.

L'opérateur, \hat{G} , associé à une grandeur physique G , s'obtient en substituant dans l'expression classique, $G(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$, de la grandeur les coordonnées $\mathbf{q} \equiv \{q_1, q_2, \dots\}$ et les impulsions $\mathbf{p} \equiv \{p_1, p_2, \dots\}$ par les opérateurs hermitiens correspondants. On prendra soin de rendre symétrique l'expression obtenu pour assurer que \hat{G} soit bien hermitien.

Exemples

i. l'Hamiltonien \hat{H} , (1.4), est l'opérateur associé à la propriété "énergie"

$$E(p_k, q_k) = \sum \frac{p_k^2}{2m_k} + V(q_k, t) \quad (1.12)$$

En effet, l'opérateur associé à E est

$$\hat{E} = \sum \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + V(q_k, t)$$

On vérifie aisément que ceci est hermitique, vue l'hermiticité des opérateurs \hat{q}_k et \hat{p}_k .
Or

$$\hat{p}_k^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_k^2}$$

ce qui implique

$$\hat{E} = \sum \left(\frac{-\hbar^2}{2m_k} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + V(q_k, t) = \hat{H}$$

- ii. Pour une particule se mouvant dans l'espace tridimensionnelle :
l'opérateur associé à la grandeur $x p_x$ est

$$x \hat{p}_x + \hat{p}_x x$$

et non

$$x \hat{p}_x$$

car les deux opérateurs hermitiens x et \hat{p}_x n'étant pas commutatifs, le produit $x \hat{p}_x$ n'est pas hermitien.

- iii. L'opérateur associé à la troisième composante du vecteur moment cinétique \vec{L} de l'électron dans l'atome d'hydrogène :

$$\vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p}, \quad L_z \equiv x p_y - p_x y,$$

est simplement

$$\hat{L}_z = x \hat{p}_y - \hat{p}_x y$$

car $[x, \hat{p}_y] = 0$ et $[\hat{p}_x, y] = 0$; les deux produits $x \hat{p}_y$ et $\hat{p}_x y$ sont donc hermitiens, ainsi que leur somme ou différence.

1.2.2 Postulat 4 : Mesure d'une propriété

Énoncé

Soit \mathcal{O} , une grandeur physique. La mesure de \mathcal{O} donne toujours une valeur propre de l'opérateur hermitien associé, \hat{O} . En d'autres termes, **les seules valeurs observables de la propriété \mathcal{O} sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{O} .**

C'est à cause de ce postulat qu'il est important de s'assurer que toute propriété physique soit représentée par un opérateur hermitien. En effet, l'hermiticité de \hat{O} assure que ses valeurs propres o_k sont réelles.

Exemples

1. Les valeurs propres de l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

de l'oscillateur harmonique 1D sont (voir ch. 2)

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

L'énergie de l'oscillateur ne peut donc prendre d'autres valeurs que celles données par cette relation.

2. On verra, au chapitre 3, que les valeurs propres de l'opérateur $L_z = x\hat{p}_y - \hat{p}_x y$ sont

$$(L_z)_m = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots (m \in \mathbb{Z})$$

Toute tentative de mesure de la 3e composante du vecteur moment cinétique de l'électron dans l'atome d'hydrogène produira donc une valeur qui est un multiple entier (positif ou négatif) de \hbar . On notera en passant que \hbar est une unité commode de moment angulaire.

1.2.3 Postulat 5 : Moyenne d'une propriété physique

Énoncé

Premier énoncé

La valeur moyenne d'une propriété physique \mathcal{O} , quand le système se trouve dans l'état décrit par Ψ , est donnée par

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{O} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.13)$$

ou, plus simplement

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dV \equiv \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (1.14)$$

si la fonction d'état Ψ est bien normée, c.à.d. si

$$\int \Psi^* \Psi dV \equiv \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

Second énoncé

Toujours dans l'hypothèse que la fonction d'état Ψ est normée, une *expression équivalente* du **postulat 5** est : La probabilité de trouver la valeur propre o_k (de l'opérateur hermitique \hat{O}), lors d'une mesure de la propriété \mathcal{O} effectuée au temps t sur le système quantique préparé dans l'état décrit par Ψ , est donnée par le carré du module de la projection de la fonction d'état Ψ sur la fonction propre φ_k associée à la valeur propre o_k :

$$P(o_k, t | \Psi) = |\langle \varphi_k | \Psi \rangle|^2 \quad (1.15)$$

où la projection $\langle \varphi_k | \Psi \rangle$ est définie par

$$\langle \varphi_k | \Psi \rangle \equiv \int \varphi_k^* \Psi dV \quad (1.16)$$

et il était supposé que les fonctions propres φ_k sont orthonormées.

Remarque : Notations de Dirac

Les signes \equiv dans les équations (1.16), (1.14), (1.13) précédentes définissent un mode de notations appelées **notations de Dirac**. Quoique ce mode reflète une structure algébrique profonde du formalisme quantique (notion d'espace vectoriel des états appelé espace de Hilbert), on ne l'utilisera ici que strictement pour la commodité qu'il apporte au niveau de l'écriture de certaines équations mathématiques.

Interprétation

Pour appréhender ce postulat, il est utile d'imaginer un très grand nombre de répliques identiques du système, préparées toutes dans le même état initial, Ψ . Selon le **postulat 4**, la mesure de \mathcal{O} sur chacune des répliques, produira une valeur de \mathcal{O} qui est précisément une des valeurs propres o_k . Cependant à priori, on ne peut pas prédire laquelle de ces valeurs propres sera obtenu lors de la mesure effectuée sur une réplique donnée, et l'ensemble des résultats revêt un caractère statistique. Selon le cas, la distribution statistique des résultats de mesure de \mathcal{O} aura les caractéristiques suivantes

- a. Si Ψ est une fonction propre (elle décrit un état propre) de \hat{O} associée à la valeur propre o_k , c.à.d.

$$\Psi = \varphi_k$$

alors des mesures répétées de \mathcal{O} donnent o_k toujours. Cette valeur serait donc observée avec certitude.

- b. Si Ψ n'est pas une fonction propre de \hat{O} alors les mesures répétées de \mathcal{O} donnent chaque fois une valeur propre o_k différente : La mesure met le système dans l'état propre φ_k de \hat{O} associé à la valeur propre o_k observée. Chaque valeur propre o_k a une probabilité d'être observée qui est donnée par (1.15). La valeur moyenne de \mathcal{O} est

$$\langle O \rangle = \sum_k o_k P(o_k, t | \Psi) = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dV \quad (1.17)$$

Exemples

1. Pour l'oscillateur harmonique 1D préparé dans l'état non-stationnaire

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2} \{ \Psi_0(x, t) + \sqrt{3} \Psi_1(x, t) \} = \frac{1}{2} \{ e^{-(i/\hbar)(\hbar\omega/2)t} \varphi_0(x) + \sqrt{3} e^{-(i/\hbar)(3\hbar\omega/2)t} \varphi_0(x) \},$$

la probabilité que la mesure de son énergie au temps t donne une valeur de $3\hbar\omega/2$ est

$$P(E = \frac{3}{2}\hbar\omega, t) = \left| \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-(i/\hbar)(3\hbar\omega/2)t} \right|^2 = \frac{3}{4};$$

celle d'obtenir $E = 1/2\hbar\omega$ est

$$P(E = \frac{1}{2}\hbar\omega, t) = \left| \frac{\sqrt{1}}{2} e^{-(i/\hbar)(\hbar\omega/2)t} \right|^2 = \frac{1}{4}.$$

L'énergie moyenne dans cet état est donc

$$\langle E \rangle_t = \left(\frac{1}{4} \right) \left(\frac{1}{2}\hbar\omega \right) + \left(\frac{3}{4} \right) \left(\frac{3}{2}\hbar\omega \right) = \frac{10}{8}\hbar\omega$$

2. Dans l'état stationnaire

$$\Psi_1(X, t) = \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \right) e^{-iE_1 t/\hbar} \sin(\pi X/L)$$

de la particule dans une boîte 1D, on trouverait avec certitude (probabilité =1) la valeur $E = E_1 = \hbar^2/8mL^2$ lors d'une mesure de l'énergie du système.

Notons que l'on peut encore écrire $\Psi_1(X, t)$ sous la forme

$$\Psi_1(X, t) = \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \right) e^{-iE_1 t/\hbar} \sin(\pi X/L) = \frac{1}{i\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} \left\{ \frac{e^{i\pi X/L}}{\sqrt{L}} - \frac{e^{-i\pi X/L}}{\sqrt{L}} \right\}$$

qui est un développement explicite de la fonction en termes de fonctions propres (normées) de $\hat{p}_X = (\hbar/i)d/dx$

$$\hat{p}_X \left(\frac{e^{\pm i\pi X/L}}{\sqrt{L}} \right) = \left(\pm \frac{\hbar\pi}{L} \right) \left(\frac{e^{\pm i\pi X/L}}{\sqrt{L}} \right)$$

On peut donc en déduire que, dans cet état

– la probabilité de trouver $p_X = +\hbar\pi/L$ est

$$P(p_X = +\frac{\hbar\pi}{L}) = \left| \frac{1}{i\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} \right|^2 = \frac{1}{2}$$

– celle de trouver $P_X = -\hbar\pi/L$ est

$$P(p_X = -\frac{\hbar\pi}{L}) = \left| \frac{-1}{i\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} \right|^2 = \frac{1}{2}$$

– la valeur moyenne de l'impulsion p_X est

$$\langle p_X \rangle = \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{+\hbar\pi}{L} \right) + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{-\hbar\pi}{L} \right) = 0$$

1.3 Discussions des postulats

1.3.1 Équivalence des deux formes du postulat 5

L'équivalence des deux formes du **postulat 5**, exprimée par (1.17), se démontre de la façon suivante : on sait que Ψ peut être développée sur la base orthonormée des fonctions propres φ_k de \hat{O} . On a ainsi

$$\Psi = \sum_k c_k \varphi_k \quad (1.18)$$

Montrons d'abord que les coefficients c_k sont données par les 'projections' de (1.16). En effet

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_k | \Psi \rangle &\equiv \int \varphi_k^* \Psi dV \\
 &= \sum_{k'} c_{k'} \int \varphi_k^* \varphi_{k'} dV \\
 &= \sum_{k'} c_{k'} \delta_{kk'} \\
 &= c_k
 \end{aligned}$$

En passant de la deuxième à la troisième ligne, on a utilisé l'orthonormalité des φ_k . À cause du $\delta_{kk'}$ ($\delta_{kk'}$ vaut 0 si $k' \neq k$ et 1 si $k' = k$) qu'elle contient, la somme sur k' se réduit à un seul terme, $k' = k$. On a donc bien

$$\langle \varphi_k | \Psi \rangle = c_k \quad (1.19)$$

Substituons maintenant ce développement de Ψ , (1.18), dans (1.14); on obtient

$$\begin{aligned}
 \langle O \rangle &= \int \Psi^* \hat{O} \Psi dV \\
 &= \int \left(\sum_{k'} c_{k'}^* \varphi_{k'} \right)^* \hat{O} \left(\sum_k c_k \varphi_k \right) dV \\
 &= \sum_{k'} \sum_k c_{k'}^* c_k \int \varphi_{k'}^* \hat{O} \varphi_k dV \\
 &= \sum_{k'} \sum_k c_{k'}^* c_k o_k \int \varphi_{k'}^* \varphi_k dV \\
 &= \sum_{k'} \sum_k c_{k'}^* c_k o_k \delta_{kk'} \\
 &= \sum_k c_k^* c_k o_k
 \end{aligned}$$

Finalement, rappelant (1.19), on obtient

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dV = \sum_k o_k |\langle \varphi_k | \Psi \rangle|^2 = \sum_k o_k P(o_k, t | \Psi)$$

1.3.2 Propriétés des états stationnaires

1. La densité de probabilité $|\Psi_k(q_1, q_2, \dots, t)|^2$ est indépendante du temps dans un état stationnaire. En effet, de (1.6), on vérifie que

$$|\Psi_k(q_1, q_2, \dots, t)|^2 = |\psi_k(q_1, q_2, \dots)|^2 \quad (1.20)$$

qui est clairement indépendante du temps.

2. La valeur moyenne de toute quantité physique $G(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ne comportant aucune dépendance explicite sur le temps — c.à.d. $\partial_t G = 0$ — est indépendante du temps dans un état stationnaire. En effet, selon le **postulat 5**

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \frac{\int \Psi_k^*(\mathbf{q}, t) \hat{G} \Psi_k(\mathbf{q}, t) dV}{\int \Psi_k^*(\mathbf{q}, t) \Psi_k(\mathbf{q}, t) dV} \\ &= \frac{\int \psi_k^*(\mathbf{q}) \hat{G} \psi_k(\mathbf{q}) dV}{\int \psi_k^*(\mathbf{q}) \psi_k(\mathbf{q}) dV} \end{aligned} \quad (1.21)$$

où \hat{G} est l'opérateur hermitique associé à la propriété physique $G(\mathbf{p}, \mathbf{q})$.

3. L'énergie a une valeur précise, $E = E_k$, qui est maintenue constante durant l'évolution temporelle de tout état stationnaire Ψ_k .

1.3.3 Compatibilité des grandeurs physiques

Condition de compatibilité de deux grandeurs physiques

Il est clair que deux grandeurs physiques A et B ne sont mesurables simultanément, ou **compatibles** que si la détermination précise de l'une n'empêche pas celle de l'autre. Ceci signifie que les fonctions propres de \hat{A} doivent aussi être fonctions propres de \hat{B} . Par conséquent, les deux grandeurs physiques A et B ne sont compatibles que si les opérateurs qui leur sont associés admettent des fonctions propres communes. On montre que la condition nécessaire et suffisante pour que ceci soit possible est que \hat{A} et \hat{B} commutent :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \iff A, B \text{ compatibles} \quad (1.22)$$

Exemples

- x et p_x ne sont pas compatibles, à cause de la relation de commutation fondamentale, (1.11). Par contre, y et p_x sont compatibles, toujours selon (1.11).

ii. Les trois composantes L_x, L_y et L_z ne sont pas compatibles ; en effet, on peut montrer que (voir problème 8)

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad (1.23)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad (1.24)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (1.25)$$

iii. Par contre, l'opérateur

$$\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (1.26)$$

associé à la propriété $|\vec{L}|^2$ (carré de la longueur du moment cinétique) commute avec n'importe quelle composante de \vec{L} (voir problème 9) :

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] = 0, \quad \alpha = x, y, z \quad (1.27)$$

On peut donc déterminer simultanément la longueur de \vec{L} et une et une seule de ses composantes.

Constantes de mouvements. ECOC

Dans le contexte de la chimie quantique, où l'on s'intéresse aux états stationnaires des molécules, états d'énergie E précise, rappelons-le, il est important et utile d'établir les propriétés qui sont mutuellement compatibles et compatibles avec E . Ce sont des **constantes de mouvement**. Les états stationnaires sont complètement et uniquement spécifiés par la donnée des valeurs propres de \hat{H} et des opérateurs associés à ces constantes de mouvement. Ensemble avec \hat{H} , ces opérateurs constituent ce qu'on appelle un ensemble d'observables commutatifs (ECOC). Très souvent, ces propriétés conservées dénotent l'invariance du système dans certaines opérations de symétrie.

Exemples

i. L'électron de l'atome d'hydrogène sent un potentiel de symétrie sphérique,

$$V = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}.$$

Son Hamiltonien

$$\hat{H} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (1.28)$$

commute avec \hat{L}^2 et \hat{L}_α , $\alpha = z$ par exemple (n'importe quelle composante conviendrait). Le système admet donc deux constantes de mouvement, soit la longueur de \vec{L} et une de ses composantes, L_z . Les états stationnaires de l'atome sont ainsi spécifiés par trois nombres quantiques, n, l, m , associés à E, L^2 et L_z selon

$$n \rightarrow E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

$$l \rightarrow (L^2)_l = l(l+1)\hbar^2$$

$$m \rightarrow (L_z)_m = m\hbar$$

(On verra ces résultats en plus grands détails au Chapitre 3)

- ii. L'électron dans H_2^+ voit un potentiel de symétrie cylindrique. La composante L_z du moment cinétique électronique le long de l'axe internucléaire (axe des z) est conservée. En plus, l'invariance du potentiel dans l'opération d'inversion $I : \vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, par rapport au centre de l'axe internucléaire (identifié ici comme l'origine des coordonnées) permet la classification des états stationnaires selon leur caractère de symétrie par rapport à cette opération. Par exemple, l'état $1\sigma_g$ est l'état de plus basse énergie ayant $L_z = 0$ (premier état du type σ), et de symétrie paire par rapport à l'inversion.

1.3.4 Théorème variationnel

On a vu, lors de la démonstration de l'équivalence des deux formes du **postulat 5**, que

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dV = \sum_k o_k P(o_k, t | \Psi)$$

dans tout état Ψ (voir (1.14))

Dans le cas particulier $\hat{O} = \hat{H}$, $o_k \rightarrow E_k$ et

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \sum_k E_k P(E_k, t | \Psi) \quad (1.29)$$

Soit E_0 , l'énergie de l'état fondamental du système, alors

$$E_k \geq E_0, \quad \forall k \quad (1.30)$$

ce qui implique que

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \sum_k E_k P(E_k, t | \Psi) \geq E_0 \sum_k P(E_k, t | \Psi) = E_0 \quad (1.31)$$

comme les quantités $P(E_k, t | \Psi)$ sont positives et leur somme vaut exactement 1.

On obtient ainsi un résultat général que l'on peut énoncer sous forme de théorème :

Théorème variationnel :

la valeur moyenne $\langle E \rangle_\Psi$ de l'énergie dans tout état Ψ est toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental du système.

$$\langle E \rangle_\Psi = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \geq E_0 \quad (1.32)$$

$\langle E \rangle_\Psi$ ne peut égaler E_0 que si $\Psi \propto \psi_0$, c.à.d. qu'elle représente exactement l'état fondamental du système.

En imaginant un balayage de l'espace des états Ψ , on voit donc que $\langle E \rangle_\Psi$ atteint un minimum absolu en $\Psi = \psi_0$. Le théorème qu'on vient d'énoncer traduit donc un principe variationnel, et il est à la base des procédures de détermination approchée de E_0 et ψ_0 par minimalisation de $\langle E \rangle_\Psi$ dans une classe restreinte de fonctions Ψ , qui sont alors appelées **fonctions d'essai**. Ces procédures sont surtout utiles dans le cas où la détermination de E_0 et ψ_0 par une méthode de résolution directe de l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'avère difficile ou impossible.

1.4 Complément A : Opérateurs en quantique

1.4.1 Fonctions de carré sommable et opérateurs

On a vu qu'en quantique, on considère principalement des fonctions de carré sommable, de variables x, y, z, \dots , (celles-ci spécifient les coordonnées de particules constituant un corps donné). Rappelons ce qui définit une fonction de carré sommable.

Définition

Une fonction $f(x, \dots)$ (de valeur complexe) est dite de carré sommable, si

$$\int dV f^*(x, \dots) f(x, \dots) < \infty \quad (1.33)$$

Pour un système donné, ces fonctions forment un espace vectoriel, appelé espace de Hilbert, que l'on désignera \mathcal{H} .

Opérateurs sur \mathcal{H} Une transformation de fonctions dans \mathcal{H} définit un opérateur

$$\hat{O} : f \longmapsto g \quad g(x, \dots) = \hat{O}f(x, \dots) \quad (1.34)$$

On distingue

1.4.2 Opérateur linéaire

Un opérateur \hat{O} est dit linéaire s'il satisfait

$$\hat{O}[\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2] = [\lambda_1 \hat{O}f_1 + \lambda_2 \hat{O}f_2], \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}, \forall f_1, f_2 \in \mathcal{H} \quad (1.35)$$

Exemples

1. $\hat{O} = \partial/\partial x$ est linéaire

$$\frac{\partial}{\partial x}[\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2] = [\lambda_1 \frac{\partial}{\partial x} f_1 + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial x} f_2]$$

2. $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx = (\hbar/i)d/dx$ (opérateur "impulsion") est linéaire
3. \hat{x} (opérateur "position") défini par

$$\hat{x}f(x', \dots) = x'f(x', \dots)$$

est linéaire

$$\hat{x}[\lambda_1 f_1(x', \dots) + \lambda_2 f_2(x', \dots)] = x'[\lambda_1 f_1(x', \dots) + \lambda_2 f_2(x', \dots)] = [\lambda_1 \hat{x}f_1 + \lambda_2 \hat{x}f_2]$$

4. $\hat{O} = \sqrt{\cdot}$ défini par

$$\hat{O}f = \sqrt{f}$$

est non-linéaire.

5. $\hat{O}f := |f|$ est non-linéaire.

1.4.3 Opérateur identité et opérateur nul :

On définit :

1. l'opérateur identité par

$$\hat{1}f = f, \quad \forall f \in \mathcal{H}$$

2. l'opérateur nul par

$$\hat{0}f = 0, \quad \forall f \in \mathcal{H}$$

Généralisant, on peut définir l'opérateur de multiplication par une constante $\alpha \in \mathbb{C}$, par

$$\hat{\alpha}f = \alpha f \quad \forall f \in \mathcal{H}$$

Cependant, pour ne pas alourdir les notations et causer des confusions, on notera cet opérateur par α tout court, omettant l'accent circonflexe sur le symbole désignant la constante.

1.4.4 Égalité ou équivalence de 2 opérateurs :

Deux opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 sont considérés égaux (ou équivalents) si leur action sur une fonction quelconque $f \in \mathcal{H}$ produit le même résultat (la même fonction transformée) :

$$\hat{O}_1 = \hat{O}_2 \iff \forall f \in \mathcal{H}, \hat{O}_1 f = \hat{O}_2 f \quad (1.36)$$

1.4.5 Somme de 2 opérateurs :

On définit la somme de 2 opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 par

$$[\hat{O}_1 + \hat{O}_2]f := \hat{O}_1 f + \hat{O}_2 f, \quad \forall f \in \mathcal{H} \quad (1.37)$$

La somme de deux opérateurs linéaires est un opérateur linéaire.

Exemples : _____

1. $\hat{x} + i\hat{p}_x$

$$[\hat{x} + i\hat{p}_x]f(x) = \hat{x}f(x) + i\hat{p}_x f(x) = xf(x) + i(-i)\hbar \frac{df(x)}{dx} = xf(x) + \hbar \frac{df(x)}{dx}$$

2. $\vec{e}_1\hat{p}_x + \vec{e}_2\hat{p}_y + \vec{e}_3\hat{p}_z :$

$$[\vec{e}_1\hat{p}_x + \vec{e}_2\hat{p}_y + \vec{e}_3\hat{p}_z]f(x, y, z) = -i\hbar \vec{\nabla} f(x, y, z)$$

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_3 \frac{\partial}{\partial z}$$

1.4.6 Produits de 2 opérateurs :

Le produit de 2 opérateurs \hat{A}, \hat{B} est défini par

$$(\hat{A}\hat{B})f := \hat{A}(\hat{B}f), \quad \forall f \in \mathcal{H}. \quad (1.38)$$

En général

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \quad (1.39)$$

(\hat{A} et \hat{B} ne commutent pas entre eux, leur produit est non-commutatif)

Commutateur :

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.40)$$

Exemples

Vis à vis d'une fonction $f(x)$ (une seule variable, pour simplifier) :

1. $\hat{K}_x = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$, (opérateur "énergie cinétique") :

$$\hat{p}_x^2 = \hat{p}_x \hat{p}_x$$

$$\hat{p}_x^2 f = \hat{p}_x(\hat{p}_x f) = -i\hbar \frac{d}{dx} \left(-i\hbar \frac{df}{dx} \right) = -\hbar^2 \frac{d^2 f}{dx^2}$$

2. $\hat{x}\hat{p}_x$

$$\hat{x}\hat{p}_x f = x \left(-i\hbar \frac{df}{dx} \right) = -i\hbar x \frac{df}{dx}$$

3. $\hat{p}_x \hat{x}$

$$\hat{p}_x \hat{x} f = \left(-i\hbar \frac{d(xf)}{dx} \right) = -i\hbar \left(x \frac{df}{dx} + f \right)$$

On note que

$$\hat{p}_x \hat{x} \neq \hat{x} \hat{p}_x$$

En fait :

$$[\hat{p}_x, \hat{x}]f = -i\hbar f, \quad \forall f$$

On peut donc écrire :

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar = \frac{\hbar}{i} \quad (1.41)$$

4. Par contre, vis à vis d'une fonction de x et y :

$$\hat{x} \hat{p}_y f = \hat{p}_y \hat{x} f, \quad \forall f \iff [\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$$

5. Opérateur \hat{L}_z (composante z du vecteur moment cinétique) :

$$\hat{L}_z := \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x$$

$$\hat{L}_z f(x, y, z) = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial f}{\partial y} - y \frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

1.4.7 Opérateur adjoint et HERMITICITÉ

Opérateur adjoint

À tout opérateur, \hat{A} , est associé un opérateur conjugué, \hat{A}^\dagger , dit opérateur adjoint (ou conjugué hermitique) de \hat{A} . Il est défini par

$$\int dV g^* \hat{A} f = \int dV (\hat{A}^\dagger g)^* f \quad (1.42)$$

Exemples :

1. $\hat{A} = d/dx \iff \hat{A}^\dagger = -d/dx = -\hat{A}$, vis-à-vis de fonctions de carré sommable.

Démo :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx g^* \frac{df}{dx} &= [g^* f(+\infty) - g^* f(-\infty)] - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{dg^*}{dx} f \\ &= 0 - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{dg^*}{dx} f \end{aligned}$$

pour toutes paires de fonctions f, g de carré sommable (celles-ci doivent forcément s'annuler en $x = \pm\infty$). Donc

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx g^* \frac{df}{dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(-\frac{dg}{dx} \right)^* f \quad (1.43)$$

CQFD.

2. $\hat{p}_x^\dagger = \hat{p}_x$ vis-à-vis de fonctions de carré sommable.
3. $\hat{x}^\dagger = \hat{x}$
4. Si $\hat{A} = \hat{x} + ic\hat{p}_x$, avec $c^* = c$, alors $\hat{A}^\dagger = \hat{x} - ic\hat{p}_x$

Opérateur hermitien (ou hermitique) :

Un opérateur est dit hermitien s'il est auto-adjoint.

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (1.44)$$

Par exemple, \hat{x}, \hat{p}_x sont hermitiens dans \mathcal{H} . L'opérateur α de multiplication par la constante α est hermitien si α est réelle.

1.4.8 Théorèmes sur l'hermiticité :

1. La somme de 2 opérateurs hermitiens est un opérateur hermitien :

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger = \hat{A} + \hat{B} \quad \text{si} \quad \hat{A}^\dagger = \hat{A}, \hat{B}^\dagger = \hat{B} \quad (1.45)$$

2. le produit d'un opérateur hermitien avec un nombre scalaire (une constante) λ n'est hermitien que si λ est réel :

$$(\lambda\hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger = \lambda\hat{A} \quad \text{si} \quad \lambda^* = \lambda, \hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (1.46)$$

3. Le produit de 2 opérateurs hermitiens n'est pas hermitien, en général. Il le serait si les 2 opérateurs commutent entre eux : en effet

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (1.47)$$

en général. En particulier, si \hat{A} et \hat{B} sont hermitiens, alors

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A} \neq \hat{A}\hat{B} \quad (1.48)$$

On note que, si \hat{A}, \hat{B} sont hermitiens, alors $i[\hat{A}, \hat{B}]$ est hermitien.

1.4.9 Fonctions propres et valeurs propres d'un opérateur :

Définition

Une fonction f_ω qui satisfait

$$\hat{O}f_\omega = \omega f_\omega \quad (1.49)$$

est appelée fonction propre de \hat{O} avec valeur propre ω .

Théorèmes

Les théorèmes suivants sur les fonctions propres et valeurs propres d'opérateurs hermitiens sont à retenir :

1. les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles :

$$\begin{aligned} \int dV f_{\omega_k}^* \hat{O} f_{\omega_l} &= \int dV (\hat{O} f_{\omega_k})^* f_{\omega_l} \\ \omega_l \int dV f_{\omega_k}^* f_{\omega_l} &= \omega_k^* \int dV f_{\omega_k}^* f_{\omega_l} \\ (\omega_l - \omega_k^*) \int dV f_{\omega_k}^* f_{\omega_l} &= 0 \end{aligned} \quad (1.50)$$

Considérons en particulier $k = l$: comme

$$\int dV f_{\omega_l}^* f_{\omega_l} > 0 (\neq 0)$$

on a

$$\omega_l = \omega_l^* \quad (1.51)$$

2. les fonctions propres $f_{\omega_k}, f_{\omega_l}$ associées à des valeurs propres différentes ($\omega_l \neq \omega_k$) sont orthogonales :

$$\int dV f_{\omega_k}^* f_{\omega_l} = 0 \quad (1.52)$$

3. En fait les fonctions propres d'un opérateur hermitien forment une base ortho-normale complète :

$$\int dV f_{\omega_k}^* f_{\omega_l} = \delta_{kl} = \begin{cases} 0, & k \neq l \\ 1, & k = l \end{cases} \quad (1.53)$$

Toute fonction dépendante des mêmes variables que f_{ω_k} , ($\psi \in \mathcal{H}$), peut se développer exactement sur la base des fonctions propres de \hat{O} :

$$\psi(x, \dots) = \sum_k c_k f_{\omega_k}(x, \dots), \quad c_k = \int dV f_{\omega_k}^* \psi$$

1.5 Complément B : Principe général de spectroscopie

La perturbation d'une molécule par un champ électromagnétique externe faible permet de sonder la structure de cette molécule, c.à d. ses états stationnaires. Considérons par exemple l'action d'un champ électrique oscillant

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$$

sur la molécule. Elle se traduit par l'ajout, à l'Hamiltonien, d'un potentiel d'interaction

$$\hat{V}_{int}(q, t) = \vec{\mu}(q) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (1.54)$$

où $\vec{\mu}(q)$ représente le moment dipolaire de la molécule ; on l'avait écrit comme une certaine fonction des coordonnées moléculaires, indiquées collectivement par q . Le nouvel Hamiltonien est

$$\boxed{\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}_{int}(q, t),} \quad (1.55)$$

où \hat{H}_0 décrit la molécule libre. L'Hamiltonien $\hat{H}(t)$ dépend maintenant explicitement du temps, et la molécule perturbée devient un système **non conservatif** qui, en soi, ne possède pas d'état stationnaire. Cependant, on peut toujours développer une solution quelconque $\Psi(q, t)$, de l'équation de Schrödinger (dépendante du temps, bien entendu), sur la base complète et orthonormale des états propres de \hat{H}_0 , c.à d., des états stationnaires de la molécule libre.

$$\Psi(q, t) = \sum_k c_k(t) \exp \left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \right) E_k t \right\} \psi_k(q) \quad (1.56)$$

On a déjà rencontré ce type de développement à l'équation (1.7). La différence est qu'ici, les coefficients c_k dépendent de t .

Le développement précédent est surtout utile quand l'on part d'un état propre, $\psi_1(q)$ de la molécule libre et quand le champ est suffisamment faible pour que l'on puisse supposer qu'en tout temps (durant l'action du rayonnement externe), l'état Ψ reste très proche de ψ_1 :

$$|c_k(t)| \ll |c_1(t)| \simeq |c_1(0)| = 1. \quad (1.57)$$

Dans ces conditions, on peut montrer que les coefficients $c_k(t)$ sont approximativement donnés, au premier ordre dans la perturbation, par

$$\boxed{c_k(t) \simeq \frac{i}{\hbar} \vec{E}_0 \cdot \langle \psi_k | \vec{\mu}(q) | \psi_1 \rangle [F(\omega - \omega_{1k}, t) + F(\omega + \omega_{1k}, t)]} \quad (1.58)$$

où l'on a défini

$$F(\omega \pm \omega_{1k}, t) = e^{i(\omega \pm \omega_{1k})t/2} \frac{\sin[(\omega \pm \omega_{1k})t/2]}{(\omega \pm \omega_{1k})} \quad (1.59)$$

Selon le postulat 5, la probabilité de trouver, au temps t , le système avec une énergie $E = \epsilon_k$, c.à d. dans l'état ψ_k , est

$$P(E = \epsilon_k, t) = |c_k(t)|^2.$$

Cette probabilité est aussi la probabilité que le système effectue la transition de l'état ψ_1 à l'état ψ_k sous l'action du champ. Avec le résultat final de (1.58), on peut écrire cette probabilité de transition sous la forme

$$P_{1 \rightarrow k}(t) = E_0^2 \cdot |\langle \psi_k | \vec{\mu}(q) | \psi_1 \rangle|^2 \cdot [F(\omega - \omega_{1k}, t) + F(\omega + \omega_{1k}, t)]^2 \quad (1.60)$$

On peut déjà tirer deux observations importantes :

1. La figure (1.1) montre le graphe des $|F(\omega \pm \omega_{1k}, t)|$ vues comme fonctions de ω , la fréquence de l'onde électromagnétique incidente, pour une valeur de t fixée et pour une fréquence de transition ω_{1k} positive. On voit clairement que, dans ce cas, le facteur $F(\omega - \omega_{1k}, t)$ domine largement $F(\omega + \omega_{1k}, t)$, dans la région des valeurs physiques (valeurs positives) de ω . On peut donc écrire, pour $\omega_{1k} > 0$,

$$P_{1 \rightarrow k}(t) \simeq E_0^2 \cdot |\langle \psi_k | \vec{\mu}(q) | \psi_1 \rangle|^2 |F(\omega - \omega_{1k}, t)|^2 \quad (1.61)$$

En outre, la fonction $F(\omega - \omega_{1k}, t)$ est fortement localisée au voisinage de $\omega = \omega_{1k}$, la localisation devenant de plus en plus accentuée pour des valeurs de t croissantes. À la limite $t \rightarrow \infty$, on peut dire que la transition $1 \rightarrow k$ ne peut se produire que si $\omega = \omega_{1k}$ exactement. C'est la fameuse condition de résonance de Bohr : De la radiation ne peut-être émise (ou absorbée, dans le cas $\omega_{lk} < 0$) que si sa fréquence correspond exactement à la fréquence de transition.

2. La probabilité de transition $P_{1 \rightarrow k}(t)$ est proportionnelle au carré du module de l'intégrale

$$\langle \psi_k | \vec{\mu}(q) | \psi_1 \rangle = \int dq \psi_k(q)^* \vec{\mu}(q) \psi_1(q) \quad (1.62)$$

appelée moment de transition, pour la transition $1 \rightarrow k$. Dépendant de la symétrie du système considéré, cette intégrale n'est généralement non-nulle que si certaines conditions sont remplies. Elles sont appelées **règles de sélection**. On verra dans les chapitres suivants des exemples concrets de telles règles de sélection.

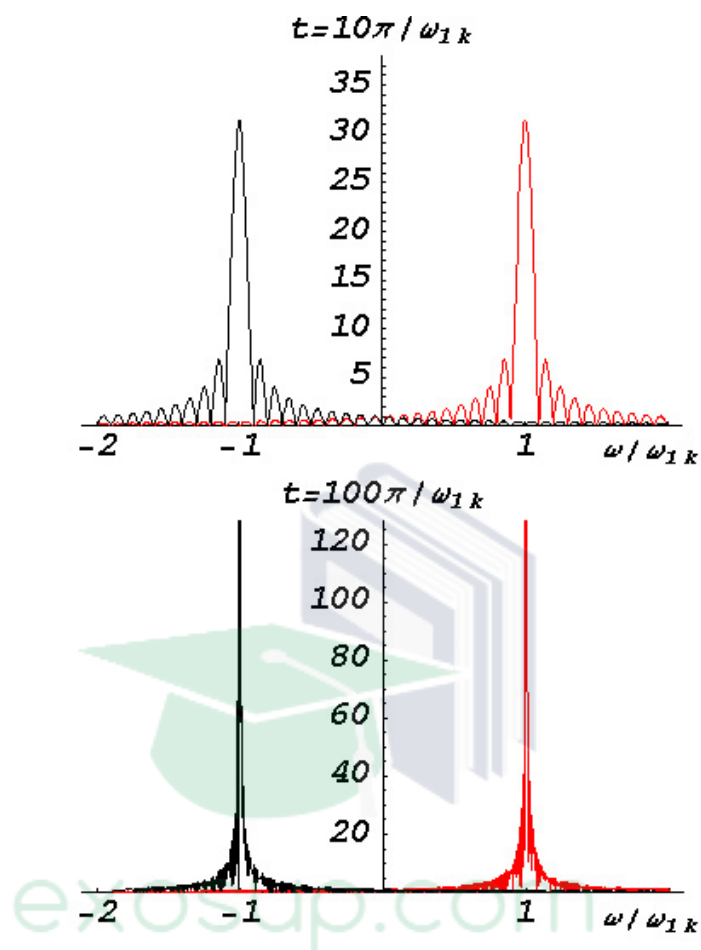


FIG. 1.1 – Graphes des fonctions $F(\omega - \omega_{1k}, t)$ (en rouge) et $F(\omega + \omega_{1k}, t)$ (en noir) en fonction de ω / ω_{1k} . Avec ω positive, le rapport ω / ω_{1k} est négatif pour $\omega_{1k} < 0$ correspondant à une émission de photons. Dans le panneau du haut, t est égal à 10 fois la période associée à la fréquence de Bohr de la transition $\psi_1 \rightarrow \psi_k$. Dans le panneau du bas, t est égal à 100 fois cette période.

1.6 Exercices

1. Vérifiez que la fonction définie par les équations (1.5) et (1.6) est en effet une solution de l'équation de Schrödinger (1.3).
2. Donnez un exemple de système non-conservatif.
3. Vérifiez que le second membre de (1.7) satisfait bien l'équation de Schrödinger (1.3).
4. Les fonctions propres de \hat{H} peuvent toujours être construites orthonormées, dans le sens qu'elles satisfont

$$\int \psi_k^* \psi_l dV = \delta_{kl}$$

où δ_{kl} vaut 1 si $k = l$ et zéro dans le cas contraire. En utilisant cette donnée, montrez que les coefficients c_k de (1.7) sont déterminés par

$$c_k = \int \psi_k^* \Psi_{gen}(t=0) dV$$

où $\Psi_{gen}(t=0)$ décrit l'état initial au temps $t=0$.

5. En utilisant (1.7), et les résultats de l'exercice précédent, montrez que, même si un système conservatif n'est pas dans un état stationnaire, la probabilité qu'il possède une énergie $E = E_k$, E_k étant une valeur propre de l'hamiltonien \hat{H} , est indépendant du temps.
6. Montrez que si l'état d'un système est décrit, à un temps $t = t_0$ donné, par une fonction propre φ_k de l'opérateur hermitien \hat{O} (associé à une propriété physique \mathcal{O}) avec valeur propre o_k , alors
 - (a) la mesure de \mathcal{O} produira la valeur propre o_k avec certitude,
 - (b) la valeur moyenne de \mathcal{O} est exactement égale à o_k .
 Peut-on s'attendre à ce que ces résultats demeurent valides à un temps $t \neq t_0$?
7. (*) Soit deux opérateurs hermitiens \hat{A}, \hat{B} commutatifs, c.à d.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$

Soit a une valeur propre **non-dégénérée** de \hat{A} , c. à d. qu'il n'existe, à une constante multiplicative près, qu'une seule fonction φ_a satisfaisant

$$\hat{A}\varphi_a = a\varphi_a.$$

Montrez que φ_a est alors nécessairement fonction propre de \hat{B} .

8. (*) Montrez les identités mathématiques suivantes ($\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ sont des opérateurs, λ est une constante) :

$$(a) [\lambda \hat{A}, \hat{B}] = \lambda [\hat{A}, \hat{B}],$$

$$(b) [\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}],$$

$$(c) [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}],$$

$$(d) [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}].$$

9. (*) Les trois composantes du vecteur moment cinétique sont

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x. \quad (1.63)$$

En utilisant les résultats de l'exercice précédent, et en se rappelant les relations de commutation fondamentales, (1.11), démontrez la relation de commutation (1.23) :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

10. (*) en admettant les relations de commutation cycliques, (1.23)-(1.25), démontrez que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0,$$

$$\text{où } \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

Chapitre 2

SYSTÈMES MODÈLES SIMPLES

2.1 Particule dans une boîte

2.1.1 Boîte uni-dimensionnelle

Potentiel

Ce système est décrit par le potentiel suivant

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & 0 < x < L \\ V(x) &= \infty & \text{ailleurs} \end{aligned}$$

Comme l'illustre la figure 2.1, ce potentiel comporte un mur impénétrable en $x = 0$ et $x = L$. À cause de ce mur de potentiel infiniment haut, la particule ne peut pas se trouver à l'extérieur de l'intervalle $I = [0, L]$. Sa fonction d'onde doit nécessairement s'annuler dès que x atteint les bornes de l'intervalle. Par conséquent, on ne doit résoudre l'équation de Schrödinger que pour $x \in I$, c.à.d. l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2.1)$$

avec conditions aux bornes

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0 \quad (2.2)$$

Solutions

L'équation différentielle (2.1) admet comme solution générale

$$\psi(x) = C_1 \sin(kx) + C_2 \cos(kx) \quad (2.3)$$

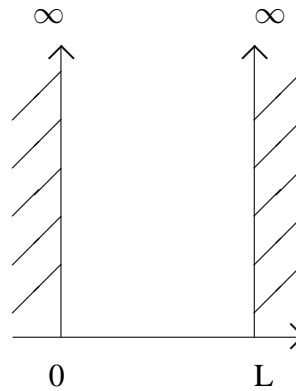


FIG. 2.1 – Potentiel d'une particule dans une boîte unidimensionnelle

avec

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.4)$$

L'imposition de la première condition aux bornes, $\psi(0) = C_1 \sin(0) + C_2 \cos(0) = 0$ implique $C_2 = 0$, et (2.3) se réduit à

$$\psi(x) = C_1 \sin(kx).$$

La seconde condition aux bornes, se lit alors

$$\psi(L) = C_1 \sin(kL) = 0,$$

ce qui implique que le produit kL est un multiple entier de π , ou

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (2.5)$$

On a joint l'index n à k pour spécifier que cette quantité (un nombre d'onde) dépend du nombre quantique n . Notons que seules des valeurs entières positives de n sont à retenir, car en changeant le signe de n , on ne fait que changer la *phase* de la fonction d'onde. On note aussi que la valeur $n = 0$ a été exclue car elle donnerait une solution inacceptable, la solution triviale $\psi(x) = 0, \forall x \in I$.

Quantification de l'énergie

Rappelant la relation entre k et l'énergie E , (2.4), on obtient de (2.5) une loi de quantification de l'énergie

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$

ou encore

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n \in \mathbf{N}^* \quad (2.6)$$

On voit clairement dans ce cas, que la quantification de l'énergie découle de l'imposition des conditions aux bornes (2.2) ou encore du caractère de la fonction d'onde qui doit être de carré sommable.

Propriétés des états stationnaires

On a trouvé dans les paragraphes précédents que les fonctions propres de \hat{H} associées aux valeurs propres E_n de (2.6), sont de la forme

$$\psi_n(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.7)$$

où n est un entier non nul. La constante C_1 dans cette expression est déterminée par normalisation, c.à.d. par la condition

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = C_1^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1 \quad (2.8)$$

On trouve alors $C_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}$, et l'expression finale de la fonction d'onde associée à la valeur propre E_n se lit donc

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.9)$$

On peut déduire de cette expression les propriétés principales suivantes des fonctions d'onde décrivant les états stationnaires de la particule dans une boîte :

- i. *Orthogonalité et propriétés nodales* La figure 2.2 montre le graphique des fonctions ψ_n et des densités de probabilité $|\psi_n|^2$ pour les quelques premiers niveaux d'énergie E_n . On remarque que, en plus des points $x = 0$ et $x = L$, ψ_n a $(n - 1)$ zéros situés en

$$x = x_m = mL/n, \quad m = 1, 2, \dots, n - 1$$

Ces points, où la fonction d'onde et la densité de probabilité sont nulles, sont appelés *points nodaux* ou simplement *noeuds* de la fonction d'onde. Le nombre de noeuds

augmente quand n augmente, c.à.d quand l'on passe à des états de plus en plus excités. La fonction d'onde ψ_1 de l'état fondamental (situé à $E = E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$) n'a pas de noeuds, celle du premier état excité, ψ_2 , d'énergie $E = E_2 = 4E_1$, a un point nodal, celle du deuxième état excité ψ_3 a deux points nodaux, etc... La variation des propriétés nodales des fonctions ψ_n quand n varie traduit l'orthogonalité des états stationnaires d'énergie différente. En effet, on vérifie aisément que $\langle \psi_n | \psi_m \rangle$ est nul quand $m \neq n$

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_m \rangle &\equiv \int_0^L \psi_n(x) \psi_m(x) dx \equiv \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx \\ &\equiv \frac{2}{L} \int_0^L \left\{ \cos\left[\frac{(n-m)\pi x}{L}\right] - \cos\left[\frac{(n+m)\pi x}{L}\right] \right\} dx \\ &\equiv \frac{2}{L} \left\{ \frac{L}{(n-m)\pi} \sin\left[\frac{(n-m)\pi x}{L}\right] - \frac{L}{(n+m)\pi} \sin\left[\frac{(n+m)\pi x}{L}\right] \right\} \Big|_0^L \equiv 0 \end{aligned}$$

- ii. *Position et impulsion moyennes* Comme on peut le voir sur la figure 2.2, la densité de probabilité $|\psi_n|^2$ associée à tout état stationnaire de la particule est symétrique par rapport au point médian $x = L/2$.

On anticipe donc que la valeur moyenne de x sera exactement égale à $L/2$ dans un tel état. En effet

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &\equiv \int_0^L \psi_n(x) x \psi_n(x) dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) x dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \left\{ 1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right\} x dx \\ &= \frac{1}{L} \left\{ \int_0^L x dx - \int_0^L \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) x dx \right\} \\ &= \frac{1}{L} \left\{ \frac{1}{2} x^2 \Big|_0^L - \left(\frac{L}{2n\pi} \right) \left[\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) x \Big|_0^L - \int_0^L \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \right] \right\} \\ &= \frac{1}{L} \left\{ \frac{L^2}{2} - \left(\frac{L}{2n\pi} \right) \left[0 - \left(\frac{L}{2n\pi} \right) \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \Big|_0^L \right] \right\} \end{aligned}$$

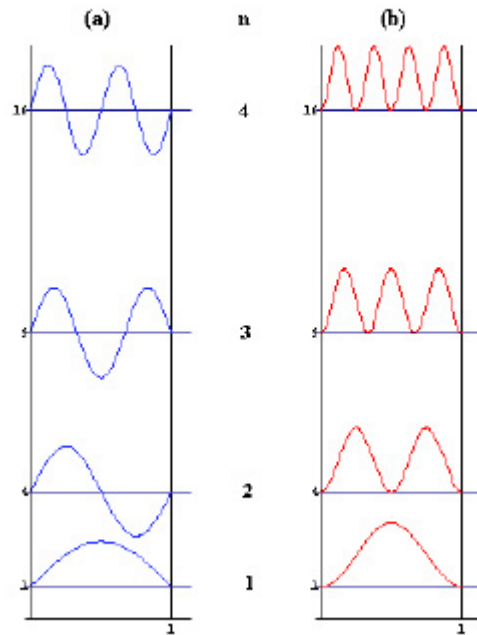


FIG. 2.2 – (a) Fonction d'onde ψ_n et (b) densité de probabilité $|\psi_n|^2$, $n = 1, 2, 3, 4$, pour une particule dans une boîte unidimensionnelle

$$= \frac{1}{L} \left\{ \frac{L^2}{2} - \left(\frac{L}{2n\pi} \right) \left[0 - \left(\frac{L}{2n\pi} \right) (1 - 1) \right] \right\} = \frac{1}{L} \frac{L^2}{2}$$

ce qui donne finalement

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2}. \quad (2.10)$$

On vérifie aisément aussi que la valeur moyenne de p_x , la quantité de mouvement le long de x , est nulle dans tout état stationnaire, c.à.d. que

$$\langle p_x \rangle = 0. \quad (2.11)$$

2.1.2 Boîte tridimensionnelle

Potentiel et équation de Schrödinger

On considère maintenant une particule se mouvant librement dans la boîte tridimensionnelle de la figure 2.3. L'énergie potentielle de ce système est donnée par

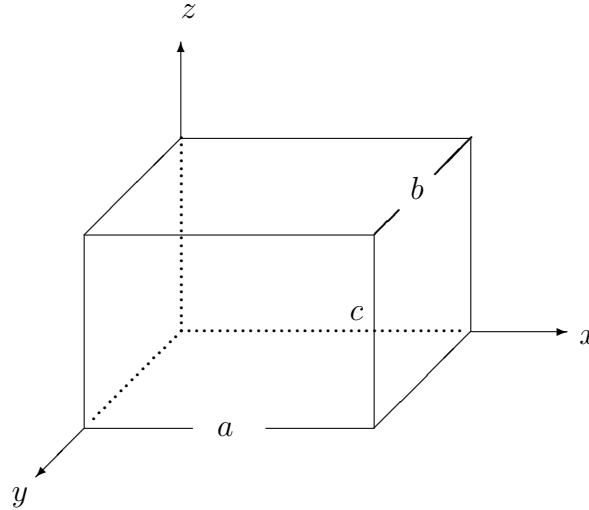


FIG. 2.3 – Boîte tri-dimensionnelle

$$\begin{aligned} V(x, y, z) &= 0 & 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ V(x, y, z) &= \infty & \text{ailleurs} \end{aligned}$$

Comme dans le cas unidimensionnelle, les murs de potentiel infini empêchent la particule de quitter la boîte, et la fonction d'onde n'est non nulle que pour \vec{r} se trouvant à l'intérieur de la boîte. Elle s'annule nécessairement dès que l'un des murs est atteint. L'équation de Schrödinger que l'on doit résoudre est donc

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2.12)$$

et les conditions aux bornes se lisent

$$\psi(x=0, y, z) = \psi(x=a, y, z) = 0, \quad (2.13)$$

$$\psi(x, y=0, z) = \psi(x, y=b, z) = 0, \quad (2.14)$$

$$\psi(x, y, z=0) = \psi(x, y, z=c) = 0. \quad (2.15)$$

Solutions

Notons que l'Hamiltonien du système est de la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z, \quad (2.16)$$

où

$$\hat{H}_x \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (2.17)$$

$$\hat{H}_y \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_z \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.19)$$

Une telle forme est dite séparable : l'Hamiltonien est une somme d'opérateurs individuels \hat{H}_i , chacun ne dépendant que d'une seule variable ou degré de liberté q_i . Cette forme traduit le caractère indépendant des mouvements décrits par les variables q_i . Rappelons-nous que la probabilité conjointe de deux événements indépendants est le produit des probabilités individuelles des deux événements, pris séparément. On s'attend donc à ce que la densité de probabilité de présence dans l'espace de configuration multidimensionnel soit, dans le cas où l'Hamiltonien est de forme séparable, un simple produit de densités de probabilité individuelles. En fait, la forme séparable de l'Hamiltonien permet une séparation de variables sur la fonction d'onde elle-même.

Séparation de variables

Écrivons les solutions de (2.12) sous la forme

$$\psi(x, y, z) = \xi(x)\vartheta(y)\zeta(z), \quad (2.20)$$

d'un produit de trois facteurs : le premier, ξ , ne dépend que de x , le second, ϑ , ne dépend que de y , et le dernier facteur ζ est une fonction de z seulement.

Substituant (2.20) dans (2.12), on obtient

$$\vartheta(y)\zeta(z) [\hat{H}_x \xi(x)] + \xi(x)\zeta(z) [\hat{H}_y \vartheta(y)] + \xi(x)\vartheta(y) [\hat{H}_z \zeta(z)] = E \xi(x)\vartheta(y)\zeta(z)$$

ou encore, en divisant les deux membres de ceci par $\xi(x)\vartheta(y)\zeta(z)$:

$$\frac{1}{\xi(x)} [\hat{H}_x \xi(x)] + \frac{1}{\vartheta(y)} [\hat{H}_y \vartheta(y)] + \frac{1}{\zeta(z)} [\hat{H}_z \zeta(z)] = E. \quad (2.21)$$

Cette équation demande que la somme des trois termes dans le membre de gauche soit égale à une constante. Chacun de ces trois termes ne dépendant que d'une et une seule variable, pour que leur somme soit égale à une constante, il faut que chaque terme soit lui-même constant. En effet, en prenant la dérivée des deux membres de (2.21) par rapport à x , par exemple, on a

$$\frac{d \left\{ \frac{1}{\xi(x)} [\hat{H}_x \xi(x)] \right\}}{dx} = 0$$

ce qui signifie que $\frac{1}{\xi(x)} [\hat{H}_x \xi(x)]$ doit être égale à une constante ; appelons-la E_x , on a alors

$$\hat{H}_x \xi(x) = E_x \xi(x). \quad (2.22)$$

De même, on obtient

$$\hat{H}_y \vartheta(y) = E_y \vartheta(y), \quad (2.23)$$

et

$$\hat{H}_z \zeta(z) = E_z \zeta(z). \quad (2.24)$$

où E_y et E_z sont des constantes.

Notons que chacune des équations séparées que l'on vient d'obtenir, pour le mouvement de la particule dans les trois directions x, y et z , est l'équation de Schrödinger dans une boîte unidimensionnelle. Ainsi, (2.22) décrit le mouvement dans la direction des x , limité à l'intervalle $[0, a]$; elle doit être résolue avec conditions aux bornes

$$\xi(x=0) = 0 = \xi(x=a), \quad (2.25)$$

De même, (2.23) décrit le mouvement dans la direction des y limité à l'intervalle $[0, b]$ et doit être résolue avec conditions aux bornes

$$\vartheta(y=0) = 0 = \vartheta(y=b), \quad (2.26)$$

Finalement, (2.24) décrit le mouvement en z restreint à l'intervalle $[0, c]$. Elle exige les conditions aux bornes

$$\zeta(z=0) = 0 = \zeta(z=c). \quad (2.27)$$

Les résultats de la section précédente peuvent donc être utilisés directement, et donnent

$$\xi_\lambda(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\lambda\pi x}{a}\right), \quad E_{x,\lambda} = \frac{\lambda^2 h^2}{8ma^2} \quad \lambda \in \mathbb{N}^*, \quad (2.28)$$

$$\vartheta_\mu(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{\mu\pi y}{b}\right), \quad E_{y,\mu} = \frac{\mu^2 h^2}{8mb^2} \quad \mu \in \mathbb{N}^*, \quad (2.29)$$

$$\zeta_\nu(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{\nu\pi z}{c}\right), \quad E_{z,\nu} = \frac{\nu^2 h^2}{8mc^2} \quad \nu \in \mathbb{N}^*. \quad (2.30)$$

En résumé les états stationnaires de la particule dans la boîte tridimensionnelle sont spécifiés par trois nombres quantiques entiers strictement positifs, λ , μ et ν : Les fonctions d'onde sont

$$\psi_{\lambda\mu\nu}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{\lambda\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\mu\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{\nu\pi z}{c}\right), \quad (2.31)$$

et leurs énergies sont

$$E_{\lambda\mu\nu} = \frac{h^2}{8m} \left\{ \frac{\lambda^2}{a^2} + \frac{\mu^2}{b^2} + \frac{\nu^2}{c^2} \right\}. \quad (2.32)$$

La technique de séparation de variables détaillée ci-haut, partant de (2.20) pour aboutir à (2.31) et (2.32), n'est applicable que parce que l'Hamiltonien est de forme séparable. On vérifie aisément, en utilisant (2.31), que la densité de probabilité tridimensionnelle $|\psi_{\lambda\mu\nu}(x, y, z)|^2$ est le produit des densités de probabilité unidimensionnelles, $|\xi_\lambda(x)|^2$, $|\vartheta_\mu(y)|^2$ et $|\zeta_\nu(z)|^2$, comme on l'avait anticipé. On note aussi que l'énergie de mouvement dans l'espace tridimensionnel est la somme des énergies de mouvement dans les trois directions x , y et z : l'indépendance de ces trois directions, ou degrés de liberté, implique donc l'additivité de leur énergie.

Dégénérescence et levée de dégénérescence

On note que, dans le cas où la boîte est un parallélépipède irrégulier, c'est-à-dire que $a \neq b \neq c$, le potentiel est complètement asymétrique, et tous les niveaux sont non-dégénérés : à chaque niveau $E_{\lambda\mu\nu}$, ne correspond qu'un seul état, décrit par $\psi_{\lambda\mu\nu}(x, y, z)$. Par contre,

dans le cas où le potentiel possède une symétrie, traduite par l'égalité d'au moins deux côtés de la boîte, certains niveaux sont dégénérés. Par exemple, dans le cas d'une boîte cubique, $a = b = c$, chaque niveau $E_{\lambda\mu\nu}$ avec $\lambda \neq \mu \neq \nu$ est sextuplement dégénéré, les six états qui y sont associés étant $\psi_{\lambda\mu\nu}$, $\psi_{\lambda\nu\mu}$, $\psi_{\mu\lambda\nu}$, $\psi_{\nu\lambda\mu}$, $\psi_{\nu\mu\lambda}$ et $\psi_{\mu\nu\lambda}$ (ils sont obtenus en considérant toutes les permutations possibles de λ , μ , ν). De même, un niveau $E_{\lambda\lambda\nu}$, où deux des nombres quantiques λ , μ , ν sont égaux, est triplement dégénéré, les trois états associés étant $\psi_{\lambda\lambda\nu}$, $\psi_{\nu\lambda\lambda}$ et $\psi_{\lambda\nu\lambda}$. Ainsi, les deux premiers niveaux d'une particule dans un boîte cubique sont

1. Niveau *fondamental* : $E_0 = \frac{3h^2}{8ma^2}$, non dégénéré, le seul état y étant associé est ψ_{111} .
2. *Premier niveau excité* : $E_1 = \frac{6h^2}{8ma^2}$, triplement dégénéré, les trois états y étant associés sont ψ_{112} , ψ_{121} et ψ_{211} .

Partant d'une boîte symétrique, par exemple la boîte cubique que l'on vient de considérer, une *levée de dégénérescence* des niveaux est obtenue en déformant la boîte, car une telle déformation réduit la symétrie du système. On distingue deux cas :

- *Levée de dégénérescence partielle* : Deux des trois côtés demeurent égaux, $a < b = c$, par exemple, et le cube devient un parallélépipède à base carrée. Le niveau E_1 du cas cubique se scinde en deux niveaux :

$$E'_1 \equiv E_{211} > E_2 = E_{112} = E_{121}$$

Le niveau E'_1 est non-dégénéré, mais le niveau E_2 demeure dégénéré : deux états y sont associés, les états ψ_{112} et ψ_{121} .

- *Levée de dégénérescence complète* : Avec $a < b < c$, le niveau E_1 du cas cubique se scinde en trois niveaux non-dégénérés :

$$E'_1 \equiv E_{211} > E_2 = E_{121} > E_3 = E_{112}.$$

La discussion précédente sert à illustrer la relation entre la symétrie du système et la dégénérescence des niveaux : Un degré de symétrie élevé favorise plus l'apparition de niveaux dégénérés qu'un faible degré de symétrie.

2.2 Oscillateur harmonique

2.2.1 Potentiel

Ce système est un modèle des vibrations moléculaires, et est représenté par un potentiel du type

– *Molécule diatomique*

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2, \quad (2.33)$$

– *Molécule polyatomique*

$$V(q_i) = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 q_i^2 \quad (2.34)$$

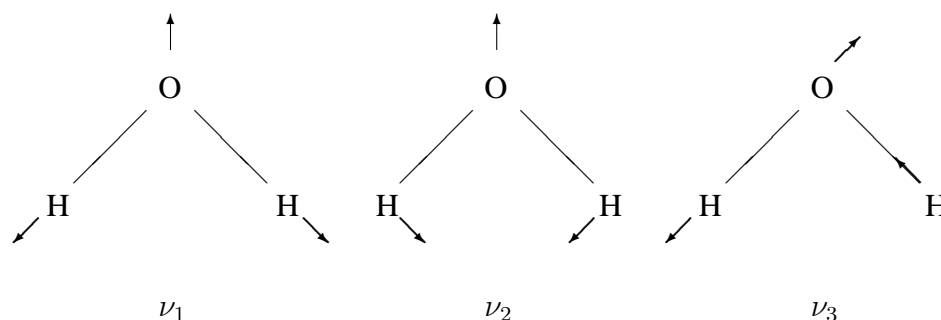
Les quantités ω , dans (2.33), et ω_i^2 dans (2.34), sont des fréquences (ou plutôt, plus correctement, des pulsations) vibrationnelles d'une molécule, diatomique dans le premier cas, et polyatomique dans le second cas. Dans (2.33), la variable x représente l'élongation de la liaison entre les deux atomes A et B dans une molécule diatomique AB, c'est-à-dire $x = (R - R_{eq})$, où R est la longueur instantanée de cette liaison, et R_{eq} est sa valeur d'équilibre. Dans le cas d'une molécule polyatomique, le potentiel décrivant les vibrations moléculaires ne prend la forme séparable de (2.34) qu'en terme de variables spéciales q_i qui dénotent des mouvements collectifs des noyaux, et qui sont appelées *modes normaux de vibrations*. Une molécule comptant N noyaux a $3N - 6$ modes normaux de vibrations si, dans sa configuration d'équilibre, la molécule est non-linéaire, et $3N - 5$ modes normaux si la molécule a une configuration d'équilibre linéaire. La figure 2.4 illustre les trois modes normaux de la molécule d'eau

Pour comprendre la signification d'un potentiel de la forme quadratique, tel que donné à (2.33) et à (2.34), prenons le gradient (la dérivée) du potentiel par rapport à x ou q_i . Ainsi, dans le cas unidimensionnel, la dérivée de $V(x)$ par rapport à x donne une force de rappel

$$F = -kx, \quad (2.35)$$

avec une constante de force k donnée par

$$k \equiv m\omega^2. \quad (2.36)$$

FIG. 2.4 – Modes normaux de vibration de H_2O

On sait qu'une telle force de rappel caractérise la dynamique d'un mouvement oscillatoire, tel que celui d'un ressort parfait : les vibrations moléculaires sont, dans une bonne approximation, de tels mouvements oscillatoires autour de la configuration d'équilibre de la molécule. La figure 2.5 illustre graphiquement comment cette approximation harmonique s'obtient d'un potentiel moléculaire décrivant plus exactement les vibrations d'une molécule diatomique dans son état électronique fondamental dans l'approximation de Born-Oppenheimer (voir chapitre 5).

2.2.2 Hamiltonien

L'Hamiltonien décrivant les vibrations moléculaires dans l'approximation harmonique est donc

– *Molécule diatomique*

$$\hat{H} \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (2.37)$$

– *Molécule polyatomique*

$$\hat{H} \equiv \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \omega_i^2 q_i^2 \right\} \quad (2.38)$$

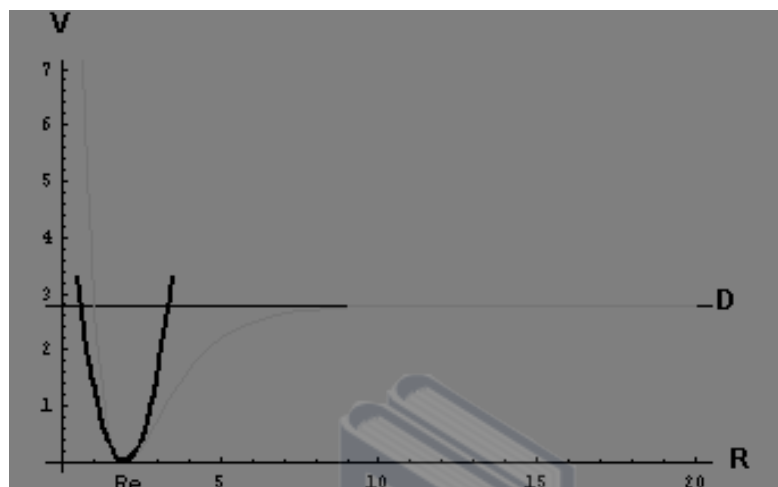


FIG. 2.5 – Potentiel moléculaire exact (en trait fin) décrivant les vibrations d’une molécule diatomique, et son approximation harmonique (en trait foncé)

L’Hamiltonien de (2.38) est clairement de forme séparable : c’est une somme d’Hamiltoniens unidimensionnels, chacun ne dépendant que d’un seul mode q_i comme variable, et décrivant ce mode comme étant un ressort, ou oscillateur harmonique de masse unitaire ($m = 1$) et de fréquence ω_i . Par conséquent, une séparation des variables q_i est possible, réduisant l’équation de Schrödinger indépendante du temps en $3N - 6$ (ou $3N - 5$) équations du même type que celle d’un oscillateur harmonique unidimensionnel. Il suffit donc de résoudre l’équation de Schrödinger unidimensionnelle

$$\left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right\} \psi(x) = E\psi(x). \quad (2.39)$$

2.2.3 Oscillateur unidimensionnel : Solutions

Quantification de l'énergie

On trouve que (2.39) ne possède de solutions normables qu'à des valeurs de l'énergie quantifiée selon la loi simple suivante :

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega, v \in \mathbb{N}. \quad (2.40)$$

Les niveaux d'énergie de l'oscillateur sont donc équidistants, et le premier niveau se situe à $\hbar\omega/2$ du fond du potentiel. Ce niveau fondamental est appelé le *niveau zéro* de l'oscillateur. Chaque niveau E_v est non-dégénéré et la fonction propre associée est de la forme

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x) \exp\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\}, \quad (2.41)$$

où N_v est une constante de normalisation et $H_v(\xi)$ est un polynôme, appelé polynôme d'Hermite, de la variable ξ . Le tableau 2.1 donne l'expression explicite des premiers polynômes d'Hermite.

$H_0(\xi)$	=	1
$H_1(\xi)$	=	2ξ
$H_2(\xi)$	=	$4\xi^2 - 2$
$H_3(\xi)$	=	$8\xi^3 - 12\xi$
$H_4(\xi)$	=	$16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$
$H_5(\xi)$	=	$32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$

TAB. 2.1 – Expression des premiers polynômes d'Hermite.

La figure 2.6 montre le graphique des premières fonctions $\psi_v(x)$ ainsi que celui de leurs densités de probabilité de présence $|\psi_v(x)|^2$. On note les mêmes structures nodales que celles des fonctions propres d'une particule dans une boîte unidimensionnelle. Dans la limite des très grandes valeurs de v , la distribution de probabilité se rapproche de plus en plus de celle prédite par la mécanique classique, dans laquelle, l'oscillateur réside pour la

majeure partie du temps au voisinage des points de rebroussement définis par l'intersection du potentiel $V(x)$ avec le niveau E . Cette tendance est illustrée à la figure 2.7.

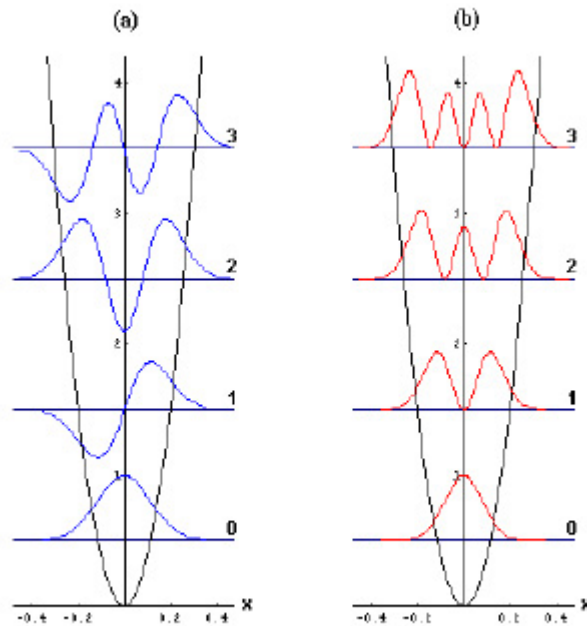


FIG. 2.6 – Les premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur unidimensionnel avec (a) leur fonction propre associée, (b) la distribution de probabilité de présence associée.

Opérateurs de création et d'annihilation

On peut démontrer les résultats énoncés ci-haut par une approche élégante utilisant des opérateurs spéciaux non hermitiens construits à partir de \hat{x} , \hat{p}_x selon :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}_x \quad (2.42)$$

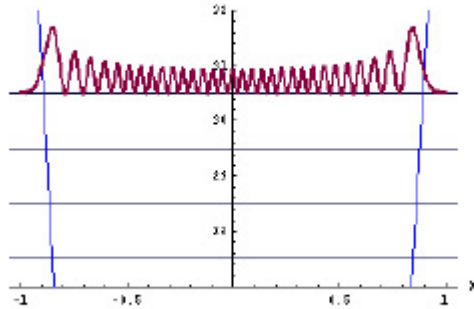


FIG. 2.7 – Distribution de probabilité de présence associée à $v = 30$ d'un oscillateur harmonique unidimensionnel

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}_x \quad (2.43)$$

Ils satisfont à la relation de commutation simple suivant (voir problème 8(c)) :

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (2.44)$$

et l'on peut écrire l'Hamiltonien \hat{H} de eq.(2.37) sous la forme (voir problème 8(d))

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \quad (2.45)$$

On voit donc que, même si les opérateurs \hat{a}^\dagger, \hat{a} ne sont pas hermitiens, donc ils ne peuvent pas représenter une grandeur physique (observable), leur produit,

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (2.46)$$

est hermitien, et représente un observable. Il est appelé opérateur de **nombre d'excitations** ou de **quanta** vibrationnels, et l'équation (2.62) évoque déjà, mais au niveau d'opérateurs, la relation entre l'énergie vibrationnelle et ce nombre de quanta, eq.(2.40) (qui reste à démontrer). Notons, à cette fin, que tout état propre de \hat{N} , qu'on désignera par ψ_v (que l'on supposera normée) est nécessairement état propre de \hat{H}

$$\hat{N}\psi_v = v\psi_v \iff \hat{H}\psi_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})\psi_v$$

Trouver la quantification de \hat{H} (de l'énergie) c'est donc trouver celle de \hat{N} . On doit donc examiner quelles valeurs peut prendre v dans l'équation précédente.

On note d'abord que

$$\begin{aligned} v &= \langle \psi_v | \hat{N} | \psi_v \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_v^*(x) \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_v \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx (\hat{a} \psi_v)^* \hat{a} \psi_v \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\hat{a} \psi_v|^2 \end{aligned}$$

donc que

$$v \geq 0 \quad (2.47)$$

En fait on peut vérifier que la plus petite valeur que peut prendre v est 0, correspondant à une énergie (valeur propre de \hat{H}) de $\hbar\omega/2$, car une fonction propre de \hat{H} avec cette valeur propre existe et est donnée par (problème 8(a))

$$\psi_0(x) \propto \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \quad \hat{H}\psi_0 = \frac{\hbar\omega}{2}\psi_0 \quad (2.48)$$

Il reste à montrer que les autres valeurs propres de \hat{N} sont entiers. Pour ce faire, notons que (voir problème 8(b))

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger \psi_0) = (\hat{a}^\dagger \psi_0)$$

ce qui montre que $\hat{a}^\dagger \psi_0$ est fonction propre de \hat{N} avec valeur propre 1. Plus généralement,

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger \psi_v) = (v+1)(\hat{a}^\dagger \psi_v)$$

ce qui veut dire que, si l'on connaît déjà la fonction propre ψ_v de \hat{N} , alors, en laissant opérer \hat{a}^\dagger dessus, on obtient une fonction propre de \hat{N} avec valeur propre $v + 1$. L'opérateur \hat{a}^\dagger **crée** un quantum vibrationnel de plus quand il agit sur un état avec v quanta. C'est pour cette raison qu'on l'appelle **opérateur de création**. De même,

$$\begin{aligned}
 \hat{N}(\hat{a}\psi_v) &= \hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}\psi_v) \\
 &= \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\psi_v \\
 &= (\hat{a}\hat{a}^\dagger - [\hat{a}, \hat{a}^\dagger])\hat{a}\psi_v \\
 &= (\hat{a}\hat{a}^\dagger - 1)\hat{a}\psi_v \\
 &= (\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi_v - \hat{a}\psi_v) \\
 &= (\hat{a}\hat{N}\psi_v - \hat{a}\psi_v) \\
 &= \hat{a}v\psi_v - \hat{a}\psi_v \\
 &= (v - 1)\hat{a}\psi_v
 \end{aligned}$$

Donc

$$\hat{N}(\hat{a}\psi_v) = (v - 1)(\hat{a}\psi_v)$$

ce qui veut dire que, en laissant agir l'opérateur \hat{a} sur ψ_v , on obtient une fonction propre de \hat{N} avec valeur propre $v - 1$. L'opérateur \hat{a} **enlève** un quantum vibrationnel quand il agit sur un état avec v quanta. Pour cette raison, on l'appelle **opérateur d'annihilation**.

On voit donc que v ne peut pas être autre chose qu'un nombre entier, car s'il existe un état ψ_v avec v compris entre 0 et 1, par exemple, alors en laissant agir \hat{a} sur ψ_v , on obtiendrait un état propre de \hat{N} avec une valeur propre négative, ce qui contredirait eq.(2.47). Ceci achève la démonstration de la loi de quantification de l'énergie donnée à l'équation (2.40).

On connaît déjà la forme explicite de la fonction d'onde de l'état fondamental. À une constante de normalisation près, elle est donnée par l'équation (2.48). Toujours à une constante de normalisation près, les autres fonctions propres ψ_v de \hat{H} (et de \hat{N}), sont obtenues en laissant agir \hat{a}^\dagger sur ψ_0 v fois de suite. Pour être précis, compte tenu de la normalisation des ψ_v , on doit utiliser

$$\hat{a}^\dagger\psi_v(x) = \sqrt{v + 1}\psi_{v+1}(x) \quad (2.49)$$

$$\hat{a}\psi_v(x) = \sqrt{v}\psi_{v-1}(x) \quad (2.50)$$

Donc

$$\psi_v = \frac{1}{\sqrt{v!}} (\hat{a}^\dagger)^v \psi_0 \quad (2.51)$$

On vérifiera ainsi que les $\psi_v(x)$ ainsi générées ont la forme spécifiée par eq.(2.41).

Spectroscopie vibrationnelle

Le moment dipolaire d'une molécule diatomique dans son état électronique fondamental est généralement une fonction analytique de la distance internucléaire R . On peut donc la développer, en série de Taylor, sous la forme

$$\vec{\mu}(R) = \vec{\epsilon}[\mu_0 + (R - R_e)\mu'(R_e) + \frac{1}{2}(R - R_e)^2\mu''(R_e) + \dots + \frac{1}{k!}(R - R_e)^k\mu^k(R_e) + \dots] \quad (2.52)$$

où $\mu_0 = \mu(R_e)$ et $\mu', \mu'', \dots, \mu^k(R_e)$ sont les première, seconde et généralement k-ième dérivées de l'amplitude de $\vec{\mu}$ par rapport à R , toutes évaluées en R_e .

Si toutes ces dérivées sont nulles, c'est à dire que le moment dipolaire permanent est une constante par rapport à R , alors

$$\langle v | \vec{\mu}(R) | v' \rangle = \vec{\epsilon}\mu_0 \langle v | v' \rangle = \vec{\epsilon}\mu_0 \delta_{v,v'}$$

et aucune transition vibrationnelle ne serait possible, car, selon eq.(1.60) du chapitre 1, $P_{v \rightarrow v'}(t) = 0$ dans ce cas, et ce pour toute paire $(v, v' \neq v)$. On ne peut donc avoir une spectroscopie vibrationnelle que si la molécule diatomique possède un moment dipolaire permanent qui varie de façon non-triviale au cours des vibrations.

Très souvent, la série (2.52) est dominée par le terme linéaire en $x = (R - R_e)$ et le moment de transition gouvernant le spectre vibrationnel pur se réduit à

$$\begin{aligned} \langle v | \vec{\mu}(R) | v' \rangle &= \vec{\epsilon}\mu'(R_e) \langle v | (R - R_e) | v' \rangle = \vec{\epsilon}\mu'(R_e) \langle v | x | v' \rangle \\ &\propto \vec{\epsilon}\mu'(R_e) \left(\sqrt{v+1}\delta_{v',v+1} + \sqrt{v}\delta_{v',v-1} \right) \end{aligned} \quad (2.53)$$

(voir problème 8 pour la démonstration de ce résultat), d'où la règle de sélection :

$$\Delta v = v' - v = \pm 1 \quad (2.54)$$

bien connue en spectroscopie vibrationnelle.

2.2.4 Oscillateur multidimensionnel : Solutions

Pour un oscillateur multidimensionnel, décrit par (2.38) et modélisant les n modes normaux d'une molécule polyatomique, on obtient, après la séparation de variables mentionnée précédemment

– *Quantification de l'énergie*

$$E_{\{\mathbf{v}\}} = \sum_i (v_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i, \quad v_i \in \mathbb{N}, \forall i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (2.55)$$

– *Fonction propre*

$$\psi_{\{\mathbf{v}\}}(q_i) = N_{\{\mathbf{v}\}} \prod_i H_{v_i}(\sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} q_i) \exp\{-\frac{\omega_i}{2\hbar} q_i^2\}. \quad (2.56)$$

– *Règles de sélection :*

Il suffit de remplacer le développement de eq.(2.52) par

$$\vec{\mu}(q_i) = \vec{\epsilon}[\mu(0) + \sum_i q_i \mu_i(0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j q_i q_j \mu_{ij}(0) + \dots] \quad (2.57)$$

où $\mu_i(0), \mu_{ij}(0) \dots$ sont des dérivées de μ par rapport à q_i, q_i et q_j , toutes évaluées à la géométrie d'équilibre de la molécule. Eq.(2.58) se généralise en

$$\begin{aligned} \langle v | \vec{\mu}(R) | v' \rangle &= \vec{\epsilon} \sum_i \mu_i(0) \langle v_1, v_2, \dots, v_i, \dots | q_i | v'_1, v'_2, \dots, v'_i, \dots \rangle \\ &\propto \vec{\epsilon} \sum_i \mu_i(0) \left(\sqrt{v_i + 1} \delta_{v'_i, v_i+1} + \sqrt{v_i} \delta_{v'_i, v_i-1} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

et les règles de sélection pour le cas de n modes sont

$$\Delta v_i = \pm 1, i = 1, 2, \dots, n \quad (2.59)$$

À titre d'exemple, considérons la molécule SO_2 dans l'approximation harmonique. Les trois modes normaux de cette molécule sont

- mode de valence symétrique, $\nu_1 = 1151,4 \text{ cm}_{-1}$,
- mode de déformation, $\nu_2 = 517,7 \text{ cm}_{-1}$,
- mode de valence asymétrique, $\nu_3 = 1361,8 \text{ cm}_{-1}$.

Le tableau 2.2 compare les prédictions théoriques du spectre vibrationnel de cette molécule avec les observations expérimentales. On note que l'approximation harmonique donne une image fort fidèle des vibrations de cette molécule. On note aussi que les intensités des bandes du spectre confirment la règle de sélection (2.59), c.à d. la dominance du terme linéaire dans le développement de $\mu(q_i)$.

v_1	v_2	v_3	$(\Delta E/hc)$ observées	Intensité	$(\Delta E/hc)$ prédites
0	0	0	-	-	-
1	0	0	1151,4	565	1151,4
0	1	0	517,7	455	517,7
0	0	1	1361,8	1000	1361,8
0	3	0	1535,0	0,1	1553,1
1	1	0	1665,1	0,1	1669,1
0	1	1	1875,6	6,0	1879,5
2	0	0	2295,9	5,5	2302,8
1	0	1	2499,6	20,0	2513,2
0	0	2	2715,5	0,2	2723,6
2	1	0	2808,3	0,8	2820,5
1	1	1	3011,3	0,02	3030,9
3	0	0	3431,2	0,01	3454,2

TAB. 2.2 – Transitions observées dans le spectre vibrationnel de SO_2 , comparées aux prédictions théoriques basées sur l'approximation harmonique. Les intensités des transitions sont relatives à la transition $(000) - (001)$, qui est normalisée arbitrairement à 1000

2.3 Exercices

Particules dans une boîte

1. Montrez que $\langle p_x \rangle = 0$ dans tout état stationnaire de la particule dans une boîte unidimensionnelle.
2. Montrez que

$$\frac{\exp(ikx)}{\sqrt{L}}$$

est une fonction propre de l'opérateur \hat{p}_x . Quelle en est la valeur propre ? Vérifiez que cette fonction propre est bien normée sur la boîte $I = [0, L]$.

3. On peut ré-écrire $\psi_n(x)$, (2.10) sous la forme

$$\psi_n(x) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left\{ \frac{\exp(ik_n x)}{\sqrt{L}} - \frac{\exp(-ik_n x)}{\sqrt{L}} \right\}.$$

En utilisant les résultats de l'exercice précédent, déterminez la probabilité que l'impulsion, p_x , de la particule préparée dans l'état ψ_n vaut i) $-\hbar k_n$, ii) $+\hbar k_n$, iii) une valeur quelconque autre que $\pm \hbar k_n$.

Pouvez-vous expliquer le résultat $\langle p_x \rangle = 0$ sur la base de vos observations ?

4. Soit une particule dans une boîte unidimensionnelle $[0, L]$. On supposera que cette particule est préparée au temps $t = 0$ dans l'état normé suivant :

$$\Psi(x, 0) = \frac{4}{\sqrt{10}} \left\{ \frac{3}{4}\psi_1(x) - \frac{1}{4}\psi_3(x) \right\}$$

où

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

est la fonction propre normée de \hat{H} associée à la valeur propre $E_n = n^2 \hbar^2 / 8mL^2$.

- (a) En déduire l'expression de la fonction d'état $\Psi(x, t)$ à un temps $t > 0$.
- (b) Déterminez la probabilité de trouver, au temps t , la particule possédant
 - une énergie $E = E_1$,
 - une énergie $E = E_3$,
 - une impulsion $p_x = +\pi \hbar / L$,
 - une impulsion $p_x = -3\pi \hbar / L$

5. En théorie cinétique des gaz, une mole d'un gaz parfait est un système de N_0 molécules considérées comme des particules indépendantes, se mouvant librement dans une boîte cubique de côté L .
- (a) Écrivez l'Hamiltonien de ce système¹.
 - (b) Quelles sont, en unité de $E_1 = \hbar^2/8mL^2$, l'énergie de l'état fondamental et celle du premier état excité du système ? Donnez la dégénérescence respective de chacun de ces niveaux.
 - (c) Écrivez la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de ce système.
6. Une particule de masse m est contrainte à se mouvoir dans une boîte carrée de côté L .
- (a) Construisez un diagramme de niveaux d'énergie pour ce système, montrant tous les niveaux d'énergie inférieure à $E = 13(\hbar^2/8mL^2)$. Indiquez la dégénérescence respective de chaque niveau.
La boîte bidimensionnelle carrée peut-être utilisée dans un modèle simple de la chlorophylle, un système de 26 électrons π conjugués dans un plan.
 - (b) Écrivez l'Hamiltonien décrivant ce système en traitant les 26 électrons π comme des particules indépendantes se mouvant dans la boîte.
 - (c) Esquissez toutes les séparations de variables que l'on doit effectuer pour décrire les états stationnaires de la chlorophylle dans ce modèle.

Oscillateur harmonique

7. Par une certaine technique d'excitation au laser, on a pu préparer, au temps $t = 0$, la molécule HCl dans l'état vibrationnel normé suivant :

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_0(x) - \psi_2(x) \}$$

où $\psi_v(x)$, $v = 0, 1, 2, \dots$ sont des fonctions propres normées de l'Hamiltonien \hat{H} de l'équation (2.37).

- (a) En déduire l'état vibrationnel de la molécule $\Psi(x, t)$ à un temps $t > 0$.
- (b) Déterminez la probabilité que la molécule ainsi préparée possède, au temps t
 - une énergie vibrationnelle de $(3/2)\hbar\omega$,
 - une énergie vibrationnelle de $(5/2)\hbar\omega$.
- (c) Calculez la valeur moyenne de l'énergie vibrationnelle de la molécule à un temps $t > 0$.

¹Utilisez les symboles de sommation \sum et de produit \prod .

8. On considère dans ce problème un oscillateur harmonique unidimensionnel défini par l'équation (2.37).

(a) Vérifiez que

$$\psi_0(x) = \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \quad (2.60)$$

est la fonction propre de \hat{H} associée à l'état fondamental de l'oscillateur.

(b) En utilisant la définition des opérateurs d'annihilation et de création \hat{a}, \hat{a}^\dagger , eqs.(2.42),(2.43), et en vous rappelant que $\hat{p}_x = (\hbar/i)d/dx$, montrez que $\psi_1 = \hat{a}^\dagger\psi_0$ est une fonction propre de \hat{H} avec valeur propre $3\hbar\omega/2$.

(c) Démontrez la relation de commutation suivante :

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (2.61)$$

(d) Démontrez la relation suivante :

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \quad (2.62)$$

(e) Vérifiez que $\psi_2 \propto \hat{a}^\dagger\psi_1$ (ψ_1 a été définie ci haut) est fonction propre de \hat{H} avec valeur propre $5\hbar\omega/2$.

(f) En employant les propriétés qu'on vient de citer des opérateurs \hat{a}, \hat{a}^\dagger , (2.49), (2.50) et (2.61) incluant leur définition, (2.42) et (2.43), démontrez, pour tout état stationnaire ψ_v de l'oscillateur harmonique, les résultats suivants :

i. $\langle x \rangle = 0$,

ii. $\langle p_x \rangle = 0$,

iii. $\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega}\left(v + \frac{1}{2}\right)$,

iv. $\langle p_x^2 \rangle = m\hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$,

v. $\langle E_{cin} \rangle = \langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{2}E_{tot}$

(g) Démontrez la relation suivante (règle de sélection) :

$$\langle v|x|v' \rangle =_{def} \langle \psi_v|x|\psi_{v'} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{v+1}\delta_{v',v+1} + \sqrt{v}\delta_{v',v-1}) \quad (2.63)$$

9. La fonction suivante, appelée fonction de Morse, est souvent utilisée comme un modèle plus réaliste du potentiel régissant les mouvements nucléaires de molécules diatomiques :

$$U(x) = D_e(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (2.64)$$

où $x = (R - R_e)$ et D_e est l'énergie de dissociation de la molécule. Développez la fonction $U(x)$ en série de Taylor au voisinage de $x = 0$ pour obtenir, au second ordre, un potentiel décrivant un oscillateur harmonique. Comment la constante de force, donc la fréquence de l'oscillateur sont-elles reliées aux paramètres D_e et β de (2.64) ?

Pour HCl , $D_e = 7,31 \times 10^{-19} \text{ J}$ et $\beta = 1,82 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Calculez la constante de force de rappel de HCl .

Chapitre 3

SYSTÈMES HYDROGÉNOÏDES

On considère dans ce chapitre la quantification d'un système générique comportant deux corps (particules) en interaction mutuelle et se mouvant dans l'espace tridimensionnelle. On démontrera dans un premier temps que, si la séparation des variables dynamiques décrivant individuellement chacun des deux corps est impossible, par contre, le mouvement d'ensemble du système (celui du centre de masse) et le mouvement interne, dit encore mouvement relatif, sont séparables. En outre, si le potentiel est centro-symétrique, le mouvement interne peut encore se décomposer en un mouvement de rotation et un mouvement radial. La quantification du mouvement rotationnel est intimement liée à celle du moment cinétique. Le chapitre offre une première introduction à la notion de moments angulaires en mécanique quantique.

3.1 Systèmes à deux corps : mouvements du centre de masse et mouvements relatifs

Nous nous intéresserons ici à la mécanique d'un système comportant deux particules : il s'agit du noyau, de masse M et de charge $+Ze$, et un électron de masse m_e et de charge $-e$, dans le cas de l'atome hydrogénoïde. Il peut aussi s'agir de deux particules (qu'on désignera N et e , sans signifier que ce soient un noyau et un électron) rigidement reliées ensemble et effectuant un mouvement de rotation pur (rotateur rigide). Le type de système qui nous concerne dans ce chapitre est donc décrit par l'Hamiltonien suivant :

3.1.1 Hamiltonien

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}_N^2}{2M} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V(\vec{r}_e - \vec{R}_N),\end{aligned}\quad (3.1)$$

\vec{r}_e et \vec{R}_N étant les vecteurs de position des deux particules e et N , respectivement. Le potentiel $V(\vec{r}_e - \vec{R}_N)$ dépend des deux vecteurs \vec{r}_e et \vec{R}_N spécifiquement à travers la distance $|\vec{r}_e - \vec{R}_N|$. Un tel potentiel est centrosymétrique. Dans le cas de l'atome hydrogénoïde, il est défini par

$$V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_e - \vec{R}_N|} \quad (3.2)$$

en unités S.I, ϵ_0 étant la permittivité du vide.
Dans le cas du rotateur rigide, le potentiel est

$$V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) = \begin{cases} 0 & |\vec{r}_e - \vec{R}_N| = d \\ \infty & |\vec{r}_e - \vec{R}_N| \neq d \end{cases} \quad (3.3)$$

3.1.2 Référentiel du centre de masse

Les mouvements des deux particules sont corrélés car les deux corps interagissent à travers le potentiel $V(\vec{r}_e - \vec{R}_N)$. On ne peut donc pas effectuer une séparation de variables entre \vec{r}_e et \vec{R}_N . Par contre, une séparation de variables est possible entre la coordonnée du centre de masse

$$\vec{R}_{CM} \equiv \frac{m_e \vec{r}_e + M \vec{R}_N}{m_e + M}, \quad (3.4)$$

et la coordonnée relative de l'électron par rapport au noyau

$$\vec{r}_{rel} \equiv \vec{r}_e - \vec{R}_N. \quad (3.5)$$

La disposition de ces nouveaux vecteurs de position, définis dans le système du centre de masse, par rapport aux anciens vecteurs de position, définis dans le système du laboratoire, est illustrée à la figure 3.1.

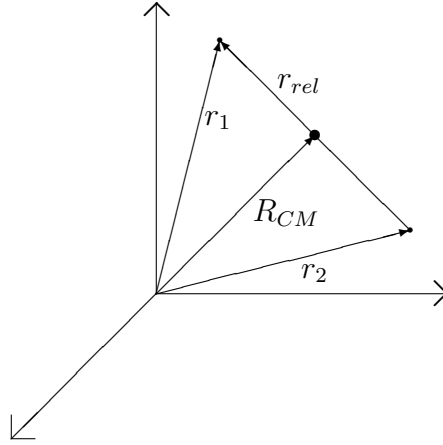


FIG. 3.1 – *Référentiel du centre de masse*

En utilisant les relations (3.4) et (3.5), et les lois de transformations correspondantes des impulsions, qui sont données par (problème 1a)

– *Impulsion du centre de masse*

$$\vec{P}_{CM} \equiv \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{CM} = \frac{\hbar}{i} (\vec{\nabla}_e + \vec{\nabla}_N) = \vec{p}_e + \vec{p}_N, \quad (3.6)$$

– *Impulsion relative*

$$\vec{p}_{rel} \equiv \frac{M\vec{p}_e - m_e\vec{p}_N}{m_e + M}, \quad (3.7)$$

on obtient, à partir de (3.1), (problème 1b)

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_{CM}^2}{2M_{tot}} + \frac{\hat{p}_{rel}^2}{2\mu} + V(\vec{r}_{rel}) \quad (3.8)$$

où

$$M_{tot} \equiv m_e + M \quad (3.9)$$

est la masse totale du système, et

$$\mu \equiv \frac{m_e M}{M_{tot}} \quad (3.10)$$

est sa masse réduite.

3.1.3 Séparation entre le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif

On voit clairement que, dans le référentiel du centre de masse, l'Hamiltonien \hat{H} est mis sous une forme séparable, car (3.8) peut s'écrire

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{rel}, \quad (3.11)$$

avec

$$\hat{H}_{CM} \equiv \frac{\hat{P}_{CM}^2}{2M_{tot}}, \quad (3.12)$$

et

$$\hat{H}_{rel} \equiv \frac{\hat{p}_{rel}^2}{2\mu} + V(\vec{r}_{rel}). \quad (3.13)$$

En termes des coordonnées \vec{R}_{CM} et \vec{r}_{rel} , la fonction d'onde décrivant un état stationnaire du système à deux corps est donc un produit de fonctions d'onde individuelles, l'une pour le mouvement du centre de masse, l'autre pour le mouvement relatif

$$\psi_{tot}(\vec{R}_{CM}, \vec{r}_{rel}) = \eta_{CM}(\vec{R}_{CM})\psi_{rel}(\vec{r}_{rel}), \quad (3.14)$$

et l'énergie de cet état est la somme des énergies de mouvement respectives.

$$E_{tot} = E_{CM} + E_{rel}, \quad (3.15)$$

avec

$$\hat{H}_{CM}\eta_{CM}(\vec{R}_{CM}) = E_{CM}\eta_{CM}(\vec{R}_{CM}), \quad (3.16)$$

et

$$\hat{H}_{rel}\psi_{rel}(\vec{r}_{rel}) = E_{rel}\psi_{rel}(\vec{r}_{rel}). \quad (3.17)$$

L'Hamiltonien \hat{H}_{CM} apparaissant dans (3.16) a été défini plus haut ; (3.12) décrit le mouvement du centre de masse, ou le mouvement translationnel d'ensemble de l'atome. Ce mouvement est celui d'une particule de masse M_{tot} dans une boîte tridimensionnelle de volume infini. Les fonctions propres et valeurs propres pour ce mouvement étant déjà obtenues au chapitre précédent, on se limitera à l'étude de l'équation séparée pour le mouvement relatif, ou mouvement interne, (3.17). Comme aucune confusion ne serait plus possible, à partir de la section suivante, nous laisserons tomber, pour simplifier les notations, la mention *rel* en indice inférieur.

3.2 Mouvement interne

3.2.1 Hamiltonien en coordonnées polaires

Potentiel centrosymétrique général

Avec \hat{H}_{rel} donné par (3.13), l'équation de Schrödinger pour le mouvement relatif, (3.17), est

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (3.18)$$

Dans les cas présents, où le potentiel $V(\vec{r})$ est centrosymétrique, c'est-à-dire qu'il ne dépend que de la longueur du vecteur position \vec{r} , et non de son orientation, l'équation

(3.18), telle qu'écrite, en coordonnées cartésiennes, n'est pas séparable ; en effet, en coordonnées cartésiennes, la longueur de \vec{r} est

$$|\vec{r}| \equiv \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

et le potentiel V n'est pas séparable en trois composantes chacune ne dépendant que d'une seule des trois variables x, y et z . L'Hamiltonien n'est donc pas de forme séparable. Cependant, l'équation de Schrödinger (3.18) est séparable en coordonnées polaires définies par

coordonnées polaires

$$r \equiv |\vec{r}| \equiv \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad 0 \leq r < \infty \quad (3.19)$$

$$\theta \equiv \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right), \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad (3.20)$$

$$\varphi \equiv \arctan \left(\frac{y}{x} \right), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (3.21)$$

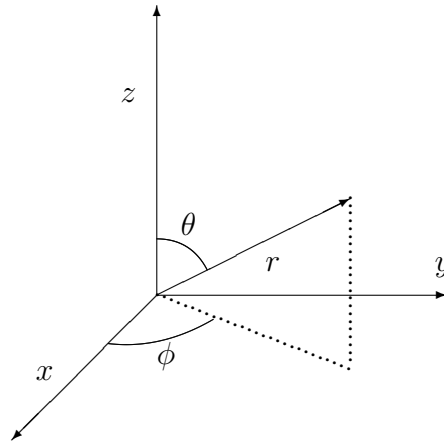


FIG. 3.2 – Définition des coordonnées polaires r , θ et ϕ

car, dans ce système de coordonnées, illustré à la figure 3.2, le potentiel ne dépend que d'une des trois variables polaires, le rayon r . Il est indépendant des deux angles θ et φ . On montre, après un long et fastidieux développement mathématique, que l'Hamiltonien \hat{H} prend la forme suivante en coordonnées polaires :

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (3.22)$$

où

$$\hat{T}_r \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (3.23)$$

est l'opérateur énergie cinétique pour le mouvement radial de l'électron par rapport au noyau, et \hat{L}^2 est l'opérateur associé au carré du vecteur moment cinétique (voir chapitre 1). En coordonnées polaires, cet opérateur s'écrit

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (3.24)$$

Rotateur rigide

Dans ce cas, r est fixé, correspondant à

$$\hat{T}_r = 0, \quad V(r) = \begin{cases} 0 & r = R_e \\ \infty & r \neq R_e \end{cases}$$

L'Hamiltonien se réduit alors à

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2I}; \quad I = \mu R_e^2 \quad (3.25)$$

3.2.2 Constantes du mouvement

Énergie et moment cinétique

On note que \hat{L}^2 est un opérateur différentiel par rapport aux angles θ et φ seulement. Il commute donc avec tout opérateur ne dépendant que de la variable radiale r , dont l'opérateur \hat{T}_r et le potentiel $V(r)$ dans l'expression de \hat{H} , (3.22). C'était aussi ce fait qui nous a permis

d'écrire le terme central dans cette expression, le terme contenant le produit de l'opérateur \hat{L}^2 avec l'opérateur $1/r^2$, sans prêter une attention particulière à l'ordre d'apparition de ces deux opérateurs. Par conséquent, \hat{L}^2 commute avec \hat{H} . On a déjà vu (chapitre 1) que \hat{L}^2 commute avec n'importe quelle composante \hat{L}_α du vecteur moment cinétique. En coordonnées polaires, la composante \hat{L}_z prend la forme particulièrement simple suivante :

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (3.26)$$

On vérifie alors que \hat{L}_z commute aussi avec \hat{H} , étant un opérateur différentiel par rapport à l'angle φ seulement.

En résumé, on a

ECOC d'un système centrosymétrique

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad (3.27)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad (3.28)$$

et

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (3.29)$$

Le système admet donc deux constantes du mouvement, (à part l'énergie) : L^2 ou encore la longueur du vecteur moment cinétique \vec{L} , et une de ses composantes, désignée ici arbitrairement comme étant la composante L_z . Les opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z forment donc l'ensemble d'observables commutatifs (ECOC) du système. Notons bien que seule une composante de \vec{L} peut être spécifiée simultanément avec l'énergie E et la longueur $|\vec{L}|$. Ceci découle du fait que les trois composantes de \vec{L} ne sont pas mutuellement commutatives.

3.2.3 Moment angulaire quantique

Définition

Le moment cinétique \vec{L} est un exemple de moment angulaire. Un moment angulaire est un triplet d'opérateurs \hat{J}_x , \hat{J}_y et \hat{J}_z satisfaisant aux relations de commutation suivantes, dites relations de commutation cycliques :

relations de commutation cycliques

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z, \quad (3.30)$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x, \quad (3.31)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y \quad (3.32)$$

Quantification

On peut montrer, de façon tout à fait générale, que

1. l'opérateur $\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ commute avec n'importe quelle composante \hat{J}_x , \hat{J}_y ou \hat{J}_z
2. les vecteurs propres communs de \hat{J}^2 et de \hat{J}_α , $\alpha = x, y$ ou z , (on prend généralement $\alpha = z$), sont spécifiés par deux nombres quantiques j et m , j pouvant être entier ou demi-entier, mais est toujours positif, et m varie par pas entier de $-j$ jusqu'à $+j$.
3. les valeurs propres de \hat{J}^2 sont gouvernées par j

$$(J^2)_j = j(j+1)\hbar^2, \quad (3.33)$$

tandis que celles de \hat{J}_z sont gouvernées par m

$$(J_z)_m = m\hbar. \quad (3.34)$$

Il est important de noter que ces résultats découlent strictement et rigoureusement des relations de commutation cycliques (3.30)-(3.32), c'est-à-dire qu'elle peuvent se démontrer de façon purement algébrique.

Moment cinétique

Dans le cas du moment cinétique \vec{L} , dont les composantes sont des opérateurs différentielles par rapport aux angles θ et φ , et dont les fonctions propres $f(\theta, \varphi)$ doivent satisfaire à une condition de périodicité du type

$$f(\theta, \varphi + 2\pi) = f(\theta, \varphi), \quad (3.35)$$

on montre que le nombre quantique m doit être entier ($m \in \mathbb{Z}$), et le nombre quantique j , appelé communément l plutôt, est nécessairement entier. Les fonctions propres communes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont appelées **harmoniques sphériques** ; on les note $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Elles sont de la forme générale suivante :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (3.36)$$

où $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ est une fonction spéciale de $\cos \theta$ connue en mathématique sous le nom de 'fonction associée de Legendre'. On trouve au tableau 3.1 l'expression explicite de cette fonction pour les premières valeurs de l . Le tableau 3.2 donne l'expression des premières harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

$$\begin{aligned} P_0^0(x) &= 1 \\ P_1^0(x) &= x \\ P_1^1(x) &= (1-x^2)^{1/2} \\ P_2^0(x) &= \frac{1}{2}(3x^2-1) \\ P_2^1(x) &= 3x(1-x^2)^{1/2} \\ P_2^2(x) &= 3(1-x^2) \\ P_3^0(x) &= \frac{1}{2}(5x^3-3x) \\ P_3^1(x) &= \frac{3}{2}(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2} \\ P_3^2(x) &= 15x(1-x^2) \\ P_3^3(x) &= 15(1-x^2)^{3/2} \end{aligned}$$

TAB. 3.1 – Les premières fonctions associées de Legendre. Dans toutes les expressions montrées $x = \cos \theta$

Par définition, Y_l^m est une fonction propre commune de \hat{L}^2 et \hat{L}_z , avec valeur propre $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ respectivement :

harmoniques sphériques

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad l \in \mathbb{N} \quad (3.37)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad m \in \mathbb{Z}, |m| \leq l \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned}
Y_0^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
Y_1^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
Y_1^1(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\
Y_1^{-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \\
Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
Y_2^1(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
Y_2^{-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\
Y_2^2(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
Y_2^{-2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}
\end{aligned}$$

TAB. 3.2 – Expression explicite des premières harmoniques sphériques

Spin

Il existe des moments angulaires qui, contrairement à \vec{L} , le moment cinétique orbital, n'ont pas d'équivalent classique. Le spin en est un exemple. Dans ce cas, aucune contrainte due à une condition de périodicité normale n'est nécessaire, et on peut avoir j demi-entier. Chaque particule a un spin avec un nombre quantique j fixé, que l'on désigne par s ou I plutôt. L'électron, par exemple, a un spin $s = 1/2$. Il ne peut donc être que dans l'un ou l'autre des deux états de spin, ω_{m_s} , suivants (il n'est pas nécessaire de mentionner le nombre quantique s dans l'état de spin, ce nombre étant fixé) :

- $m_s = +1/2$ $\omega_{1/2} \equiv \alpha$
- $m_s = -1/2$ $\omega_{-1/2} \equiv \beta$

États de spin électronique

$$\hat{S}^2 \omega_{\pm 1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \omega_{\pm 1/2} = \frac{3}{4} \hbar^2 \omega_{\pm 1/2} \quad (3.39)$$

$$\hat{S}_z \omega_{\pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_{\pm 1/2} \quad (3.40)$$

3.2.4 Séparation des variables en coordonnées polaires

Rotateur rigide

Dans ce cas, comme r est fixé à R_e , et l'Hamiltonien \hat{H}_{rot} , eq.(3.25), ne dépend que des angles (θ, ϕ) , étant directement proportionnel à \hat{L}^2 . En d'autres termes, les harmoniques sphériques Y_l^m sont directement fonctions propres de \hat{H}_{rot} :

$$\hat{H}_{rot}Y_l^m = \frac{\hat{L}^2}{2I}Y_l^m = \frac{l(l+1)\hbar}{2I}Y_l^m. \quad (3.41)$$

L'énergie du rotateur rigide (énergie rotationnelle d'une molécule diatomique) est donc quantifiée selon la loi

$$\epsilon_l = l(l+1)\frac{\hbar}{2I}, \quad g_l = 2l+1, \quad l \in N \quad (3.42)$$

La dégénérescence $g_l = 2l+1$ de chaque niveau ϵ_l provient des $2l+1$ valeurs possibles de m , pour un l fixé. L'énergie du système ne dépend que de l tandis que les états stationnaires dépendent de m , en plus de l . Donc, une valeur de cette énergie, ϵ_l correspond à plusieurs états distincts.

On montre, à partir des propriétés des harmoniques sphériques, que le spectre rotationnel pur est régi par la règle de sélection

$$\Delta l = \pm 1.$$

Le problème 3 à la fin de ce chapitre propose une exploration de la description théorique des spectres ro-vibrationnels d'une molécule diatomique.

Atome hydrogénoïde

Dans le cas plus général d'un système centrosymétrique quelconque, dont celui de l'atome hydrogénoïde, les considérations des constantes de mouvements de la section précédente suggèrent que l'on écrive les fonctions propres de \hat{H} sous la forme suivante

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (3.43)$$

Substituant (3.43) dans l'équation de Schrödinger, (3.18), avec l'Hamiltonien \hat{H} exprimé en coordonnées polaires selon (3.22), on obtient une équation pour le facteur radial $R(r)$:

$$\left\{ \hat{T}_r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R(r) = ER(r) \quad (3.44)$$

Dans le cas où $V(r)$ est le potentiel de Coulomb, (3.2), cette équation radiale ne donne lieu à une solution $R(r)$ normable, c.à.d. qui ne diverge pas ni à l'origine ni à l'infini, que pour des valeurs de l'énergie répondant à la loi de quantification suivante

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (3.45)$$

Le nombre quantique n est appelé *nombre quantique principal*. Pour une valeur donnée de ce nombre, il existe plusieurs solutions pour la fonction $R(r)$ selon la valeur du nombre quantique l . D'où l'identification des solutions de (3.44) par la paire (n, l) ; on les note $R_{nl}(r)$. Ce sont des fonctions réelles de la variable r ; Elles possèdent toutes la structure générale d'un produit d'une exponentielle décroissante par un polynôme de degré $n - l$, appelé polynôme de Laguerre.

Les premières fonctions $R_{nl}(r)$ sont données au tableau 3.3. Leur expression contient un paramètre constant qui a la dimension d'une longueur :

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (3.46)$$

Cette constante est appelée *rayon de Bohr* et vaut 0.5292 \AA .

On trouve aussi que le nombre quantique l est soumis à la condition

$$l \leq n - 1,$$

ce nombre quantique est appelé *nombre quantique azimutal*. Le nombre quantique m , qui varie, rappelons-le, de $-l$ à $+l$ par valeurs entières, porte le nom de *nombre quantique magnétique*.

$$\begin{aligned}
R_{10}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-(Zr/a_0)} \\
R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-(Zr/2a_0)} \\
R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-(Zr/2a_0)} \\
R_{30}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-(Zr/3a_0)} \\
R_{31}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{8Zr}{3a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-(Zr/3a_0)} \\
R_{32}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-(Zr/3a_0)}
\end{aligned}$$

TAB. 3.3 – Premières fonctions d'onde radiales de l'atome hydrogénoïde

3.3 Propriétés des solutions

3.3.1 Récapitulation

En résumé, les états stationnaires de l'atome hydrogénoïde sont spécifiés par trois nombres quantiques $n \in \mathbb{N}^*$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ et $m = -l, -l+1, \dots, l-1, +l$. Ces états sont décrits par

– **fonctions d'onde**

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.47)$$

– **énergies**

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \quad (3.48)$$

avec

$$Ry \equiv \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$$

définissant la *constante de Rydberg*.

– **Dégénérescence des niveaux d'énergie**

À chaque niveau E_n , correspond $g_n = \sum_l (2l + 1) = n^2$ états différents, distingués par la valeur de l et de m .

3.3.2 Orbitales atomiques

Les fonctions $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ sont appelées **orbitales** de l'atome. On adopte la convention de nomenclature suivante de ces orbitales (notation spectroscopique) : chaque orbitale est caractérisée par la valeur du nombre quantique n accompagnée par une lettre minuscule reliée à la valeur du nombre quantique azimutal l . La valeur du nombre quantique m est finalement spécifiée en indice. On a ainsi :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \equiv \text{orbitale } n(\text{lettre})_m \quad (3.49)$$

L'association d'une lettre à l'orbitale selon la valeur de l est définie au tableau 3.4.

valeur de l	nom de l'orbitale
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
> 4	ordre alphabétique

TAB. 3.4 – Convention de nomenclature des orbitales atomiques

Par exemple, l'état ψ_{21+1} est appelé orbitale $2p_{+1}$, l'état ψ_{320} , l'orbitale $3d_0$, etc. Sur le diagramme de la figure 3.3 on montre explicitement les états distincts associés aux premiers niveaux d'énergie de l'atome ($n \leq 4$). La notation spectroscopique que l'on vient de définir y était utilisée.

3.3.3 Équations aux valeurs propres

orbitales complexes ψ_{nlm}

Les fonctions ou orbitales $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ sont fonctions propres de

1. l'Hamiltonien \hat{H} :

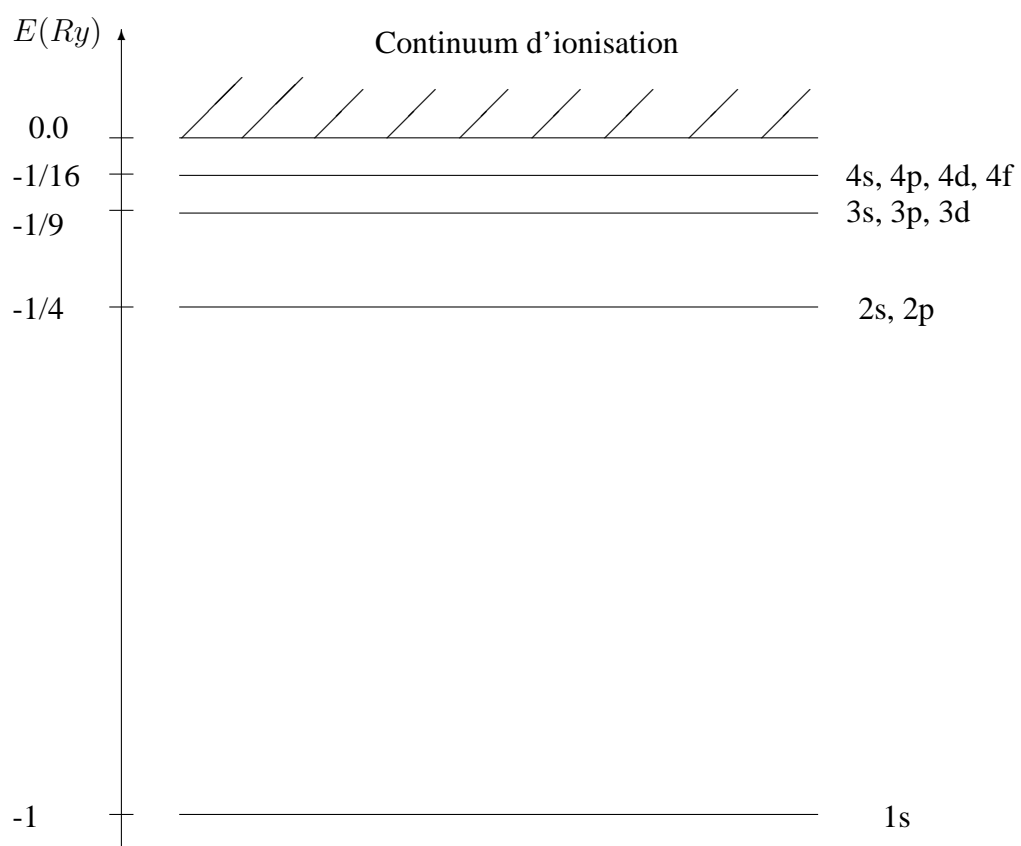


FIG. 3.3 – Premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

$$\hat{H}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = E_n\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (3.50)$$

2. l'opérateur \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (3.51)$$

3. l'opérateur \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = m\hbar\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (3.52)$$

Notons que toute orbitale $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ avec $m \neq 0$ est complexe. Ce caractère complexe provient de la partie angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$ de l'orbitale (voir (3.36)). Notons aussi que

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)^* = \psi_{nl-m}(r, \theta, \varphi)$$

orbitales réelles

Il est fréquent de remplacer les fonctions complexes $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ par des fonctions réelles obtenues en combinant linéairement $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et $\psi_{nl-m}(r, \theta, \varphi)$, pour en extraire les parties réelles et imaginaires. C'est ainsi que l'on obtient, par exemple, des orbitales réelles (normées) $2p_x = \sqrt{2}Re(2p_{+1})$ et $2p_y = \sqrt{2}Im(2p_{+1})$:

$$\begin{aligned} 2p_x &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1} + 2p_{-1}) = \sqrt{2}R_{21}(r).P_1^1(\cos \theta). \cos \varphi \\ &\propto \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right).r. \sin \theta. \cos \varphi \\ &\propto x. \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$2p_y \equiv \frac{1}{i\sqrt{2}}(2p_{+1} - 2p_{-1}) = \sqrt{2}R_{21}(r).P_1^1(\cos \theta). \sin \varphi$$

$$\begin{aligned}
&\propto \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \cdot r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \\
&\propto y \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)
\end{aligned} \tag{3.54}$$

Ces fonctions continuent à être de bonnes fonctions propres de \hat{H} et de \hat{L}^2 . On a ainsi :

$$\begin{aligned}
\hat{H}[Re(\psi_{nlm})] &= \frac{1}{2}(\hat{H}\psi_{nlm} + \hat{H}\psi_{nl-m}) \\
&= \frac{1}{2}(E_n\psi_{nlm} + E_n\psi_{nl-m}) \\
&= E_n \frac{1}{2}(\psi_{nlm} + \psi_{nl-m}) = E_n[Re(\psi_{nlm})]
\end{aligned} \tag{3.55}$$

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2[Re(\psi_{nlm})] &= \frac{1}{2}(\hat{L}^2\psi_{nlm} + \hat{L}^2\psi_{nl-m}) \\
&= \frac{1}{2}(l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} + l(l+1)\hbar^2\psi_{nl-m}) \\
&= l(l+1)\hbar^2[Re(\psi_{nlm})]
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Cependant elles ne sont plus des fonctions propres de \hat{L}_z ; par exemple :

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z[Re(\psi_{nlm})] &= \frac{1}{2}(\hat{L}_z\psi_{nlm} + \hat{L}_z\psi_{nl-m}) \\
&= \frac{1}{2}(m\hbar\psi_{nlm} + [-m\hbar]\psi_{nl-m}) \\
&\neq Const. [Re(\psi_{nlm})]
\end{aligned} \tag{3.57}$$

L'avantage que présente leur utilisation réside dans le fait qu'elles sont plus faciles à représenter graphiquement, et aussi dans leur caractère directionnel plus évident. La dernière ligne de (3.53) montre en effet que la fonction qui y est définie se comporte comme la fonction x fois une fonction de symétrie sphérique ; d'où la notation $2p_x$. De même, la fonction de (3.54) se comporte comme le produit de y avec une fonction de symétrie sphérique ; d'où la notation $2p_y$. Pour les mêmes raisons, on appelle aussi la fonction $2p_0$, orbitale $2p_z$.

3.3.4 Spin-orbitales

On peut inclure le spin de l'électron dans la description de la structure électronique de l'atome. Si on traite le spin comme un degré de liberté additionnel — degré de liberté qui

n'a pas d'analogue classique — alors, l'absence de terme d'interaction entre les degrés de liberté classiques (positions dans l'espace réelle) et le spin, interaction appelé *couplage spin-orbite*, dans l'Hamiltonien tel que défini auparavant, (3.1), implique que l'on peut écrire la fonction d'onde totale, spin inclu, sous la forme de produit

$$\psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \omega_{m_s}. \quad (3.58)$$

Aux nombres quantiques n, l, m s'ajoute alors le nombre quantique de spin $m_s = \pm 1/2$, et chaque niveau E_n devient $2n^2$ fois dégénéré.

Les fonctions ψ_{nlmm_s} sont appelées *spin-orbitales* : on parle ainsi de spin-orbitales $1s\alpha$, $1s\beta$, $2p_z\alpha$, $2p_z\beta$, etc. La notion de spin-orbitale est surtout importante dans la discussion de la structure électronique des systèmes à plusieurs électrons.

3.3.5 Représentations graphiques des orbitales

Propriétés nodales

De l'expression générale des fonctions $R_{nl}(r)$ et $P_l^{|m|}(\cos \theta)$, on trouve que

- la partie radiale $R_{nl}(r)$ a $(n - l - 1)$ noeuds. Elle contribue donc $(n - l - 1)$ surfaces nodales sphériques à l'orbitale $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.
- la fonction $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ a $(l - |m|)$ noeuds¹. La partie angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$ contribue donc $(l - |m|)$ surfaces nodales coniques à l'orbitale $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.

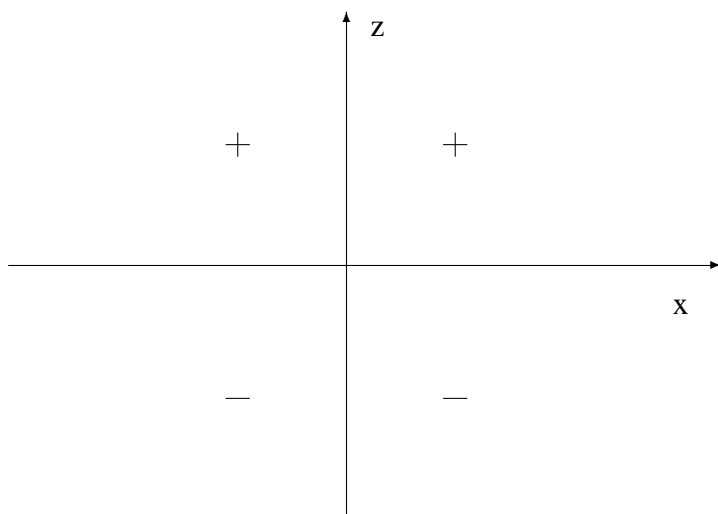
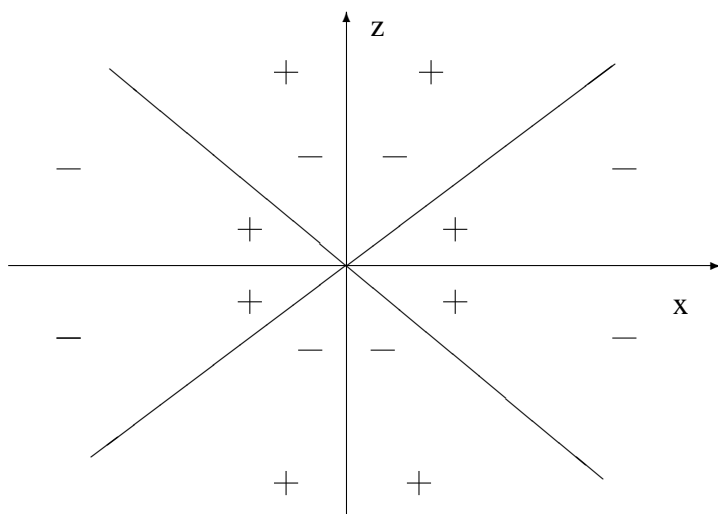
En tout, l'orbitale $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (de valeur complexe) a donc $(n - |m| - 1)$ surfaces nodales.

Considérons deux exemples :

1. l'orbitale $2p_z \equiv 2p_0 \equiv \psi_{210}$ n'a qu'une seule surface nodale, figure 3.4. C'est le plan xy, une surface nodale conique contribué par la fonction P_1^0 ; la fonction R_{21} n'ayant aucun noeud.
2. l'orbitale $4d_0 \equiv \psi_{420}$ a trois surfaces nodales : une surface nodale sphérique et deux surfaces nodales coniques. La disposition de ces surfaces nodales est schématisée à la figure 3.5

La disposition des surfaces nodales coniques dans une orbitale $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ est bien réflétée dans la représentation dite 'polaire' de sa partie angulaire $P_l^{|m|}(\cos \theta)$. La figure 3.6 illustre cette représentation polaire pour un nombre d'orbitales.

¹Notons qu'en $\theta = 0, \pi$, $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ s'annule pour certaines paires (l, m) . Ces valeurs extrêmes de θ

FIG. 3.4 – *Propriété nodale de l'orbitale $2p_z$* FIG. 3.5 – *Propriété nodale de l'orbitale $4d_0$*

$(0 \geq \theta \leq \pi)$ ne représentent pas des surfaces nodales.

Distributions radiales

La partie radiale $R_{nl}(r)$ peut être visualisée directement sur un graphique, comme illustré à la figure 3.7. Il est cependant plus utile de considérer la quantité $r^2 R_{nl}^2(r)$, car elle représente une densité de probabilité de présence radiale, c'est-à-dire que $r^2 R_{nl}^2(r)dr$ est la probabilité que l'électron se trouve à une distance r du noyau, *quel que soit l'orientation de son vecteur de position* ; en effet, on vérifie facilement que

$$r^2 R_{nl}^2(r)dr = r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta | \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) |^2, \quad (3.59)$$

c'est-à-dire que $r^2 R_{nl}^2(r)dr$ est la densité de probabilité de présence tridimensionnelle $| \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) |^2$ intégrée (sommée) sur toutes les valeurs possibles des angles θ et φ . La figure 3.7 montre aussi cette densité de probabilité radiale pour un nombre de valeurs de n et l .

Cartes de densité

Il existe deux modes de représentation graphique complète de la distribution de probabilité électronique :

- Courbes d'isodensité : On trace, dans un plan choisi, un réseau de contours sur lesquels la densité totale $| \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) |^2$ garde une valeur constante donnée. La figure 3.8 illustre ce procédé pour les orbitales $3p_z$, $3d_{zz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$.
- Cartes de densité, style photographique : La densité dans un état donné y est représentée par la densité de points clairs sur un fond foncé, rappelant l'impact photonique sur une plaque sensible. On peut appeler ce mode, mode photographique. La figure 3.9 en donne deux exemples de cette représentation, et montre la carte de densité dans les orbitales $2p_z$ et $3p_z$ de l'atome d'hydrogène.

3.4 Exercices

- (a) Inversez les relations (3.4) et (3.5) pour exprimer \vec{r}_e, \vec{R}_N en termes de $\vec{r}_{rel}, \vec{R}_{CM}$, puis en utilisant la règle de différentiation en chaîne, démontrez les relations (3.6).

(b) En substituant (3.6), (3.7) dans (3.1), vérifiez le résultat donné en (3.8).
- Vérifiez que $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$ est fonction propre de $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$. Montrez qu'elle ne satisfait à la condition de périodicité (3.35) que si $m \in \mathbb{Z}$.
- Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement interne des noyaux dans une molécule diatomique A-B est décrit par l'Hamiltonien relatif

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_R + U(R) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} \quad (3.60)$$

où $U(R)$ est le potentiel effectif dans un état électronique donné. Dans l'état fondamental des diatomiques stables, $U(R)$ atteint un minimum à la distance inter-nucléaire d'équilibre R_e de la molécule. Il est alors d'usage de représenter \hat{H}_{nucl} de eq.(3.60) sous la forme approchée :

$$\hat{H}_{nucl} \simeq \hat{H}_{vib}(R) + \hat{H}_{rot} \quad (3.61)$$

où

$$\hat{H}_{vib}(R) = \hat{T}_R + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (3.62)$$

$$\hat{H}_{rot}(\theta, \phi) = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad (3.63)$$

$$k = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R_e} \quad (3.64)$$

$$I = \mu R_e^2 \quad (3.65)$$

- Montrez que, sous cette forme approchée, l'Hamiltonien \hat{H}_{nucl} conduit à une équation de Schrödinger séparable.
- En rappelant la loi de quantification de l'énergie d'un oscillateur harmonique et celle d'un moment cinétique, déduisez que l'énergie des mouvements nucléaires est quantifiée selon une loi de la forme suivante :

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu + J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad v \in \mathbb{N}, J \in \mathbb{N} \quad (3.66)$$

Quelle est la dégénérescence de chaque niveau $E_{v,J}$?

(c) En admettant les règles de sélection

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1$$

montrez que le spectre d'absorption ro-vibrationnelle de la molécule consiste en une bande avec deux branches, décrites par

$$\text{branche R } (\Delta J = +1) \quad \nu_{\text{obs}} = \nu + 2B(J+1), J \in \mathbb{N} \quad (3.67)$$

$$\text{branche P } (\Delta J = -1) \quad \nu_{\text{obs}} = \nu - 2BJ, J \in \mathbb{N} \quad (3.68)$$

où $B = h/(8\pi^2 I)$. Montrez que les raies dans chacune des branches R et P sont équidistantes. La position centrale de la bande est transparente (ne comporte pas de raie d'absorption). Expliquez ce fait.

- (d) Le spectre ro-vibrationnelle de $H^{35}\text{Cl}$ consiste en une bande centrée en $\nu_{\text{obs}} = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$, avec des raies presque équidistantes, séparées par $\Delta\nu \simeq 20.5 \text{ cm}^{-1}$. À partir de ces données, déterminez la constante de force k et la longueur de liaison d'équilibre, R_e , pour cette molécule. Qu'arriverait-il au spectre si l'on faisait la substitution isotopique $H \rightarrow D$ sur la molécule ?

4. On définit

$$\hat{L}_+ = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)/\sqrt{2}$$

$$\hat{L}_- = (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)/\sqrt{2}$$

- (a) Les opérateurs \hat{L}_{\pm} sont-ils hermitiques ? Justifiez votre réponse.
 (b) Montrez que \hat{L}_{\pm} satisfont aux relations de commutation suivantes :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{L}_{\pm}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = \hbar \hat{L}_z$$

- (c) Montrez que le produit $\hat{L}_+ \hat{L}_-$ peut être exprimé sous la forme

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = \frac{1}{2} [\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z]$$

et qu'il est hermitique.

- (d) Soit $\Psi_{l,m}$ une fonction propre de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z de nombres quantiques (l, m) . En utilisant les relations de commutation précédentes, montrez que $\hat{L}_{\pm} \Psi_{l,m}$ est aussi nécessairement fonction propre des mêmes opérateurs, et que les valeurs propres associées correspondent aux nombres quantiques $(l, m \pm 1)$.

5. (a) Montrez que $2p_x$ et $2p_y$ sont toujours des fonctions propres de \hat{H} et \hat{L}^2 , mais ne sont pas fonctions propres de \hat{L}_z . Déterminez la probabilité de trouver a) $L_z = +\hbar$, b) $L_z = -\hbar$ dans cet état. Quelle serait la valeur moyenne de L_z dans cet état ?
- (b) Montrez que $2p_0$ se comporte comme $z.f(r)$, où $f(r)$ est une fonction de la variable radiale r seulement.
- (c) La combinaison linéaire $(2s + 2p_z)/\sqrt{2}$ définit une orbitale hybride sp . Montrez qu'elle est fonction propre de \hat{H} et de \hat{L}_z , mais pas de \hat{L}^2 . Déterminez la probabilité de trouver $|\vec{L}| = 0$ dans cet état.
- (d) Supposons qu'un atome d'hydrogène était préparé dans un état décrit par $(1s + 2p_0)/\sqrt{2}$ au temps $t = 0$. Écrivez la fonction d'onde de l'atome à un temps $t > 0$. Déterminez la probabilité de trouver l'atome au temps t avec a) $E = -Ry$, b) $E = -Ry/9$, c) $|\vec{L}| = 0$, d) $L_z = +\hbar$. Calculez la valeur moyenne de E , $|\vec{L}|$ et L_z au temps t .
6. Dans les questions suivantes, on utiliserait la fonction de distribution radiale $r^2 R_{nl}^2(r)$ pour calculer les valeurs moyennes de propriétés ne dépendant que de la variable radiale r . On aura besoin de la formule suivante

$$\int_0^\infty r^n e^{-\beta r} dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

- (a) Montrez que la valeur moyenne $\langle r \rangle$ vaut a) $3/2a_0$ dans l'état $1s$, b) $6a_0$ dans l'état $2s$.
- (b) Calculez $\langle r \rangle$ dans les états $2p_0$ et $3s$. Vérifiez que votre résultat suit bien la formule générale suivante :

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)].$$

- (c) Calculez $\langle V(r) \rangle$ dans l'état $1s$, où $V(r)$ est le potentiel de Coulomb de l'eq.3.2. Vérifiez que cette valeur moyenne de $V(r)$ vaut $2\epsilon_{1s} = -2Ry$. (Utilisez l'eq. 3.5 pour exprimer le potentiel $V(r)$ en coordonnées relatives).
- (d) Calculez $\langle V(r) \rangle$ dans un état ψ_{nlm} quelconque. Vérifiez la relation générale suivante

$$\langle V(r) \rangle = 2 \langle E \rangle = 2E_n.$$

Cette relation implique que $2 \langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$ dans tout état stationnaire de l'atome, T étant l'énergie cinétique de l'électron. Ce résultat s'appelle le théorème du viriel.

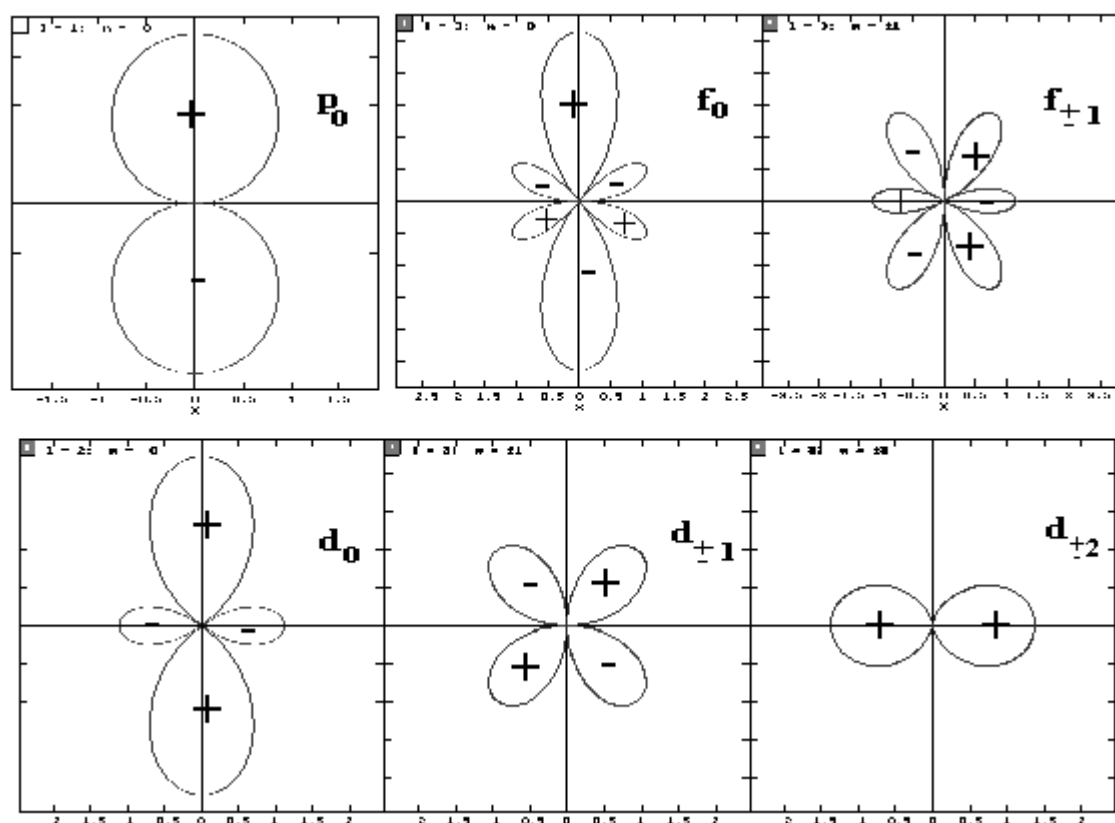


FIG. 3.6 – représentation polaire de la partie angulaire pour une orbitale du type : a) np , b) nf_0 , c) $nf_{\pm 1}$, d) nd_0 , e) orbitale $nd_{\pm 1}$, f) orbitale $nd_{\pm 2}$

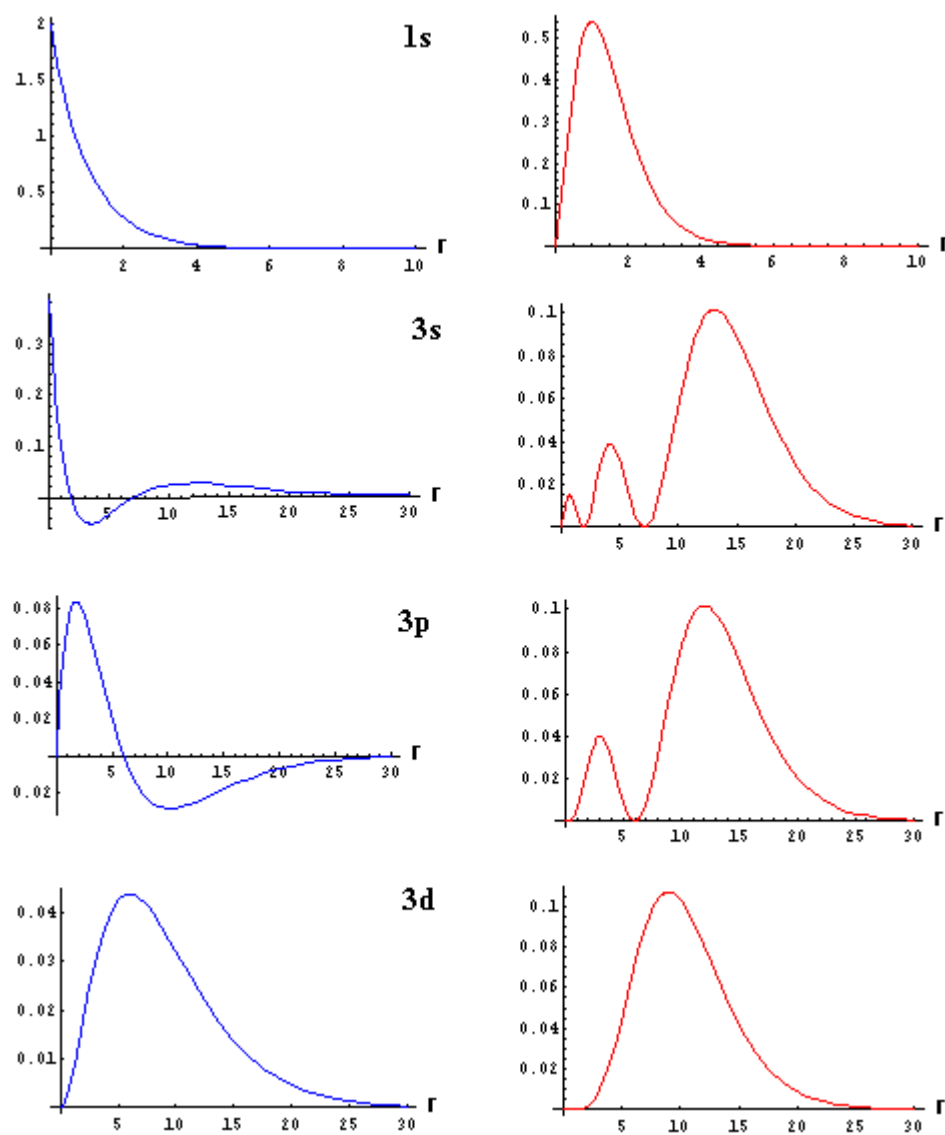


FIG. 3.7 – Représentation graphique de la fonction d'onde radiale dans les orbitales 1s, 3s, 3p, 3d : À gauche, on trouve le graphes de la partie radiale R_{nl} , et à droite, ceux de la distribution radiale $r^2 R_{nl}^2$.

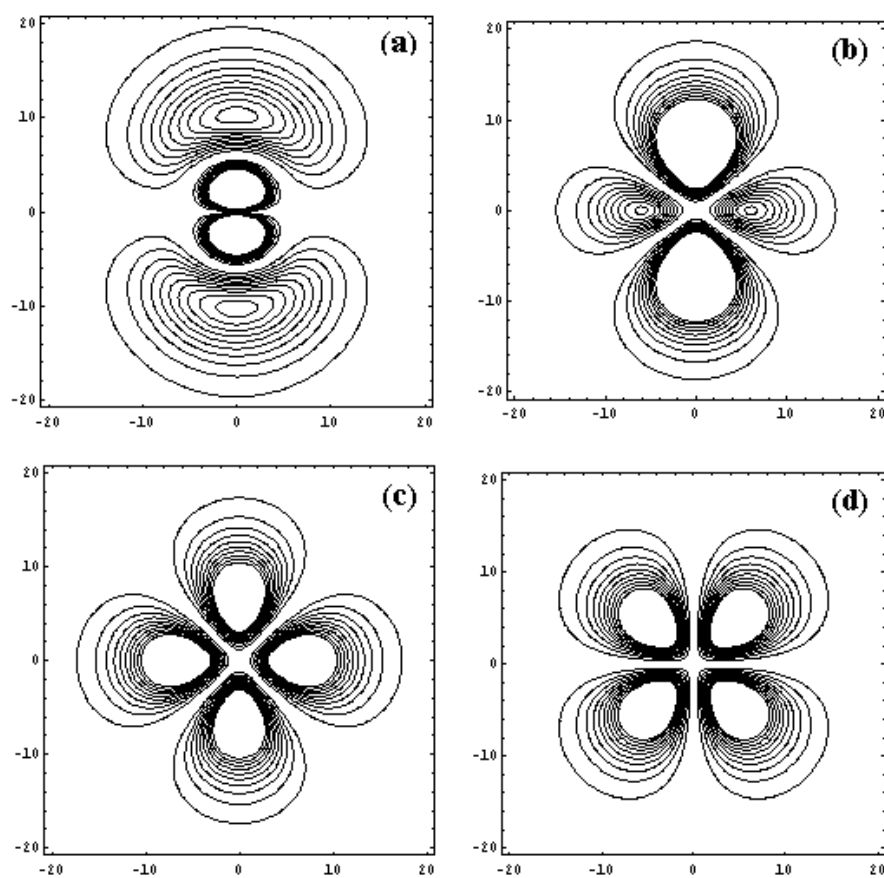


FIG. 3.8 – Courbes d'isodensité pour quelques orbitales de l'atome d'hydrogène : a) orbitale $2p_z$, b) orbitale $3d_{zz}$, c) orbitale $3d_{x^2-y^2}$, d) orbitale $3d_{xy}$

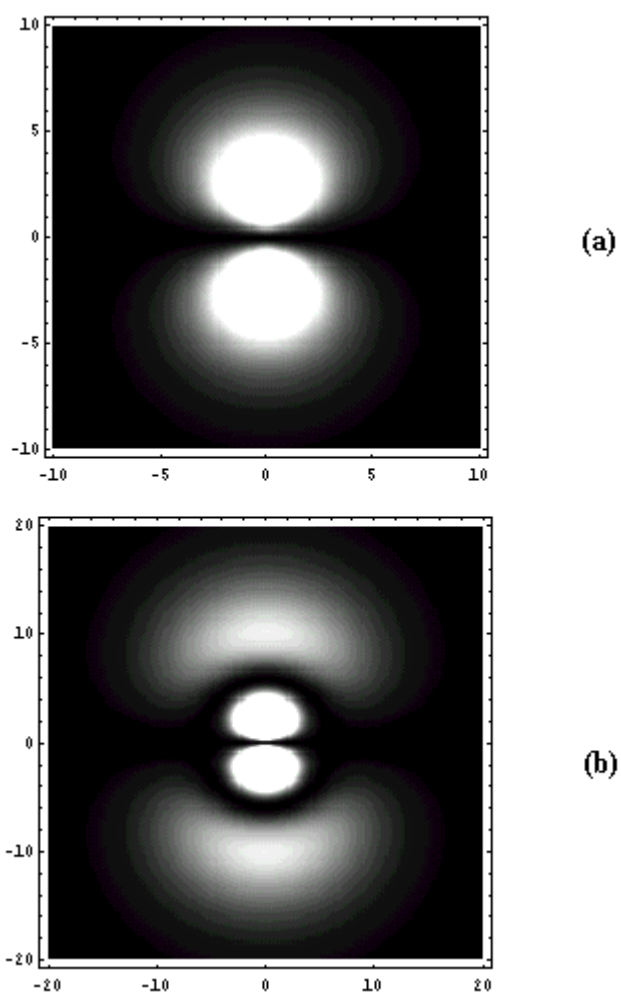


FIG. 3.9 – Cartes 'photographiques' de la densité totale dans : a) l'orbitale $2p_z$, b) l'orbitale $3p_z$ de l'atome d'hydrogène.

Chapitre 4

SYSTÈMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS

Dans ce chapitre, on considérera un système générique à plusieurs électrons. Ce système peut être un atome ou une molécule où les mouvements nucléaires sont ignorés, c'est-à-dire que les noyaux sont figés. Certaines propriétés générales caractérisent ce genre de systèmes et ne dépendent que de leur caractère multi-électronique. Que l'on parle d'un atome ou d'une molécule à plusieurs électrons, on fait face en effet aux mêmes problèmes : l'inséparabilité intrinsèque des électrons qui interagissent à travers des forces de répulsion coulombienne, et la symétrie permutatonnelle qui découle de l'indiscernabilité des électrons. Le chapitre débute avec un exposé de ces problèmes et de leur résolution établissant ainsi les principes généraux gouvernant la description des systèmes multiélectroniques. On se spécialisera ensuite à la discussion de la structure électronique des atomes en utilisant ces principes.

4.1 Modèle des électrons indépendants

4.1.1 Hamiltonien

L'opérateur Hamiltonien d'un système atomique ou moléculaire à n électrons est

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ne}(\vec{r}_i) \right\} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.1)$$

où

$$V_{ne}(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{r}_i - \vec{R}_N|}, \quad (4.2)$$

dans le cas d'un atome, et

$$V_{ne}(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}, \quad (4.3)$$

dans le cas d'un système moléculaire à N noyaux.

On note, à l'examen de (4.1), que sans le dernier terme, qui représente l'interaction coulombienne entre les électrons, l'Hamiltonien serait de forme séparable. L'existence de cette interaction entre les électrons rend la résolution de l'équation de Schrödinger considérablement plus difficile.

Dans une approximation dite approximation des électrons indépendants, on part de l'idée que chaque électron sent la présence des autres électrons à travers un potentiel effectif moyen qui tend à réduire les forces d'attraction nucléaire ; on dit alors que le potentiel d'attraction nucléaire V_{ne} est écranté. On écrit alors l'Hamiltonien exact de (4.1) sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \delta V \simeq \hat{H}_0 \quad (4.4)$$

avec

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ne}(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\}, \quad (4.5)$$

$$\delta V = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \quad (4.6)$$

où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est le potentiel effectif mentionné ci-haut. C'est un potentiel mono-électronique, étant donné que le potentiel de répulsion coulombienne inter-électronique a déjà été moyenné sur la distribution des $n - 1$ électrons autres que l'électron en considération (le i -ème). La construction de V_{eff} dépend du niveau d'approximation auquel on effectue cette moyenne dans le traitement du système multi-électronique. Plus le terme résiduel δV est faible, plus l'approximation des électrons indépendants considéré est bonne. Il n'existe donc pas une

approximation ou un modèle des électrons indépendants unique. Le procédé qu'on vient d'esquisser définit plutôt une classe de modèles des électrons indépendants.

4.1.2 Orbitales et spin-orbitales atomiques

Dans un un modèle des électrons indépendants, l'Hamiltonien électronique étant mis approximativement sous une forme séparable, (4.5), ses fonctions propres peuvent approximativement être mises sous la forme de produits de fonctions d'onde monoélectroniques $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) \simeq \prod_{i=1}^n \varphi_i(\vec{r}_i), \quad (4.7)$$

chacune d'elles satisfaisant une équation aux valeurs propres séparée

$$\hat{h}(\vec{r}_i)\varphi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}_i), \quad (4.8)$$

où

$$\hat{h}(\vec{r}_i) \equiv \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ne}(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\}, \quad (4.9)$$

et l'énergie totale (la valeur propre associée de \hat{H}) sera la somme des énergies individuelles ϵ_i :

$$E \simeq \sum_i^n \epsilon_i. \quad (4.10)$$

Les fonctions d'onde monoélectroniques $\varphi_i(\vec{r}_i)$ sont appelées **orbitales** atomiques ou moléculaires selon le cas, et les valeurs propres ϵ_i de \hat{h} sont appelées **énergies orbitales**. Si l'on joint à l'orbitale $\varphi_i(\vec{r}_i)$ une fonction de spin $\alpha(i)$ ou $\beta(i)$ pour le i -ème électron, alors on obtient une **spin-orbitale**, $\varphi_i(\vec{r}_i)\alpha(i)$ par exemple. Il est important de bien distinguer les

orbitales, qui est une fonction d'onde pour un et un seul des électrons du système, de la fonction d'onde de l'atome ou de la molécule en entier, qui est un produit de n orbitales ou spin-orbitales.

La forme analytique et les propriétés des orbitales dépendent bien entendu de la nature du modèle des électrons indépendants spécifique retenu.

Exemples

1. *Le modèle des électrons indépendants le plus simple consiste à négliger complètement la répulsion électronique, soit de poser*

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = 0.$$

Dans ce cas, les orbitales atomiques seront simplement les fonctions d'onde hydrogénoïdes ψ_{nlm} du chapitre précédent (avec charge nucléaire Ze).

2. **Modèle de l'effet écran :** *Au moins dans le cas d'un atome, on peut tenter de prendre à la lettre l'idée d'un potentiel d'attraction nucléaire V_{ne} écranté, et l'exprimer en remplaçant la charge nucléaire $+Ze$ par une charge effective $+Z_{eff}e$ avec*

$$Z_{eff} = Z - \sigma,$$

où $-\sigma e$ est la charge négative d'écran totale contribué par tous les électrons autres que celui en considération. Dans ce cas

$$V_{ne}(\vec{r}_i) + V_{eff}(\vec{r}_i) = -\frac{(Z - \sigma)e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_N|},$$

et les orbitales atomiques seront les fonctions d'onde hydrogénoïdes ψ_{nlm} du chapitre précédent mais avec Z remplacé par Z_{eff} .

Plusieurs auteurs avaient proposé des règles empiriques pour établir σ . Un exemple d'un tel ensemble de règles, appelées règles de Slater, est donnée au tableau 4.1.

3. **Modèle de Hartree :** *Dans ce modèle, on écrit la fonction d'onde à N électrons sous la forme d'un produit d'orbitales, comme à l'équation (4.7). Le potentiel effectif est alors l'interaction de Coulomb entre l'électron en considération, (le i -ème par exemple), et les autres électrons, chacun, (le j -ème par exemple), étant affecté par la distribution de probabilité définie par l'orbitale $\varphi_j(\vec{r}_j)$ correspondante. Donc*

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d^3\vec{r}_j |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{j \neq i} \hat{J}_j(\vec{r}_i) \quad (4.11)$$

nombre quantique principal n' de l'orbitale de blindage	nombre quantique l de l'électron-test	contribution à σ
$n' > n$	$l \leq n - 1$	0
$n' = n = 1$	$l = 0$	0,30
$n' = n > 1$	$l \leq n - 1$	0,35
$n' = n - 1$	$l = 0, 1$	0,85
$n' = n - 1$	$n - 1 \geq l > 1$	1,00
$n' < n - 1$	$l \leq n - 1$	1,00

TAB. 4.1 – Règles de Slater pour établir la contribution de chaque électron occupant une orbitale n' , l' , à la charge d'écran σ vue par un électron dans une sous-couche de nombres quantiques n, l

L'opérateur multiplicatif

$$\hat{J}_j(\vec{r}_i) = \int d^3\vec{r}_j |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.12)$$

est appelé "intégrale de Coulomb". Il y en a un \hat{J}_j pour chaque électron autre que le i -ème.

Comme les orbitales $\varphi_{i(j)}$ sont inconnues en partant, et le potentiel effectif V_{eff} , qui définit l'Hamiltonien monoélectronique $\hat{h}(i)$ dont elles sont fonctions propres, en dépend à son tour, il est clair que ces orbitales ne peuvent être obtenues que par la résolution **itérative** de l'équation (4.8).

4.2 Principe de Pauli

4.2.1 Symétrie permutatonnelle

On peut aisément vérifier que l'Hamiltonien de (4.1) est invariant dans la permutation, c.à.d. dans l'échange de deux indices électroniques données, 1 et 2 par exemple. En introduisant l'opérateur de permutation \hat{P}_{12} défini par

$$\hat{P}_{12}f(1, 2, 3, \dots, n) = f(2, 1, 3, \dots, n), \quad (4.13)$$

on peut exprimer cette propriété de symétrie de l'Hamiltonien par

$$\hat{P}_{12}\hat{H}\psi(1, 2, 3, \dots) = \hat{H}\hat{P}_{12}\psi(1, 2, 3, \dots) \quad (4.14)$$

ou encore, puisque ψ dans cette équation est arbitraire,

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = \hat{P}_{12}\hat{H} - \hat{H}\hat{P}_{12} = 0. \quad (4.15)$$

Ceci signifie que les fonctions propres de \hat{H} peuvent être construites fonctions propres de \hat{P}_{12} aussi. En d'autres termes, elles sont d'un caractère bien déterminé par rapport à cette opération de symétrie, la permutation \hat{P}_{12} . Cette conclusion tient pour toute permutation \hat{P}_{ij} de paire (i, j) d'indices électroniques. En fait, elle est vraie pour n'importe quel système de particules identiques, indiscernables, dont l'indiscernabilité se traduit précisément par l'invariance de l'Hamiltonien dans ce genre d'opération de symétrie. On constate maintenant que

$$(\hat{P}_{ij})^2 = 1, \quad (4.16)$$

ce qui implique que \hat{P}_{ij} ne peut avoir que deux valeurs propres, soit +1 et -1. Par conséquent les fonctions d'onde décrivant les états stationnaires d'un système de particules identiques ne peuvent être que symétriques (paires) ou antisymétriques (impaires) par rapport aux permutations \hat{P}_{ij} . Lequel de ces deux caractères de symétrie s'applique à un système donné dépend de la nature des particules identiques constituant ce système, et est dicté par le *principe de Pauli*.

4.2.2 Principe de Pauli-énoncé général

Selon le principe de Pauli,

- la fonction d'onde d'un système de n particules identiques de spin s (nombre quantique azimutal de spin) doit être
- **symétrique** par rapport à toute permutation de paire d'indices (i, j) des particules, si s est un entier ($s = 0, 1, 2, \dots$). Dans ce cas, on dit que les particules en question sont des **bosons**.
 - **antisymétrique** par rapport à toute permutation de paire d'indices (i, j) des particules, si s est un demi-entier ($s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$). Dans ce cas, on dit que les particules en question sont des **fermions**.

4.2.3 Déterminants de Slater

Les électrons étant des fermions ($s = 1/2$), le principe de Pauli demande que la fonction d'onde électronique soit symétrique par rapport aux permutations \hat{P}_{ij} . D'autre part, on a vu que dans un modèle des électrons indépendants, la fonction d'onde électronique serait un produit du type représenté en (4.7). Une telle forme produit n'est malheureusement pas antisymétrique. Par exemple, si l'on considère l'atome d'Hélium traité dans le modèle des électrons indépendants le plus simple, celui obtenu en posant $V_{eff} = 0$, alors son état fondamental correspondra à un produit du type

$$1s(1)\omega_{m_s}(1)1s(2)\omega_{m'_s}(2) \quad (4.17)$$

où ω_{m_s} est une fonction de spin et $m_s = +1/2$ ou $-1/2$. On a donc quatre fonctions pouvant décrire l'état fondamental du système, avant l'imposition du principe de Pauli :

$$\phi_1(1, 2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2) \quad (4.18)$$

$$\phi_2(1, 2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \quad (4.19)$$

$$\phi_3(1, 2) = 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) \quad (4.20)$$

$$\phi_4(1, 2) = 1s(1)\beta(1)1s(2)\beta(2) \quad (4.21)$$

On vérifie aisément que

$$\hat{P}_{12}\phi_1(1, 2) = \phi_1(1, 2) \quad (4.22)$$

$$\hat{P}_{12}\phi_4(1, 2) = \phi_4(1, 2) \quad (4.23)$$

c'est-à-dire que ϕ_1 et ϕ_4 sont symétriques par rapport à la permutation des deux électrons, tandis que

$$\hat{P}_{12}\phi_2(1, 2) = \phi_3(1, 2) \quad \hat{P}_{12}\phi_3(1, 2) = \phi_2(1, 2) \quad (4.24)$$

c'est-à-dire que \hat{P}_{12} échange les deux fonctions ϕ_2 et ϕ_3 . Elles ne sont pas fonctions propres de cet opérateur de permutation. Aucune des quatre fonctions ne se conforme donc au principe de Pauli. On note cependant que ces fonctions correspondent à la même valeur d'énergie

$$E_0 \simeq 2\epsilon_{1s} = -8Ry, \quad (4.25)$$

($\epsilon_{1s} = -4Ry$, car $Z = 2$), et toute combinaison linéaire de ces quatre fonctions serait aussi fonction propre de \hat{H} avec la même valeur propre, dans la même approximation. Parmi toutes les combinaisons linéaires possibles des ϕ_i , une seule satisfait au principe de Pauli ; elle se lit

$$\begin{aligned} \psi_0(1, 2) &= C \{ \phi_2(1, 2) - \phi_3(1, 2) \} \\ &= C \{ 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) \}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

C étant une constante de normalisation qui vaut $C = 1/\sqrt{2}$. La fonction antisymétrique que l'on vient de définir, (4.26), peut se mettre sous la forme d'un déterminant

$$\psi_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (4.27)$$

appelé **déterminant de Slater**. On note que la fonction n'est plus un simple produit ; cependant, due à l'orthogonalité des spin-orbitales qui y figurent, la densité de probabilité de présence des deux électrons continue à être décrite par un simple produit des densités individuelles $|1s|^2$

$$|\psi_0(1, 2)|^2 = |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 \quad (4.28)$$

Ceci n'est malheureusement vrai que dans ce cas particulier où les deux électrons ont leur spin opposés. Dans le cas de deux spins parallèles, la densité de probabilité de présence des deux électrons doit nécessairement être différente de celle de deux électrons indépendants, (voir la section suivante sur le principe d'exclusion, et le problème 4 de la série d'exercices, section 4.6). La construction précédente se généralise à n'importe quel état stationnaire d'un système multiélectronique quelconque, traité dans l'approximation des électrons indépendants : En partant d'un produit de la forme de (4.7)

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n) \simeq \prod_{i=1}^n \eta_i(i), \quad (4.29)$$

où les $\eta_i(i)$ sont des *spin-orbitales* du système ($\eta_i(i) = \varphi_i(\vec{r}_i)\omega_{m_s}(i)$), on obtient une fonction d'onde antisymétrique normée en construisant le déterminant de Slater suivant

$$\psi^A(1, 2, 3, \dots, n) \simeq \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \eta_1(1) & \eta_2(1) & \eta_3(1) & \cdots & \eta_n(1) \\ \eta_1(2) & \eta_2(2) & \eta_3(2) & & \eta_n(2) \\ \eta_1(3) & \eta_2(3) & \eta_3(3) & & \eta_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \eta_1(n) & \eta_2(n) & \eta_3(n) & & \eta_n(n) \end{vmatrix} \equiv |\eta_1(1)\eta_2(2)\eta_3(3)\cdots| \quad (4.30)$$

Chaque colonne de ce déterminant correspond à une *spin-orbitale*, chaque rangée à un électron (une indice électronique). Le produit des termes figurant sur la diagonale principale du déterminant est précisément le produit de départ, (4.29). Par le même raisonnement que celui utilisé ci-haut pour l'état fondamental de He, l'état représenté par ce déterminant est de même énergie que l'état décrit par (4.29). Le principe de Pauli dicte l'emploi de la fonction d'onde antisymétrique $\psi^A(1, 2, 3, \dots, n)$, à la place du produit de (4.29).

4.2.4 Principe d'exclusion

Une conséquence de la forme déterminantale de la fonction d'onde, (4.30), est le principe d'exclusion : Si deux colonnes du déterminant de (4.29), c'est-à-dire si deux *spin-orbitales*, sont identiques, alors la fonction d'onde est nulle partout. On obtient alors la solution triviale de l'équation de Schrödinger qui dénote une situation non physique, que l'on doit écarter. Par conséquent, on peut énoncer que :

Principe d'exclusion

dans tout modèle des électrons indépendants, deux électrons ne peuvent jamais être décrits par (ne peuvent jamais occuper) la même spin-orbitale ; ou une orbitale donnée ne peut pas être occupée par plus que deux électrons.

Il est important de souligner que ce principe d'exclusion est un *corollaire* du principe de Pauli, et il *n'est applicable que dans le cadre d'un modèle des électrons indépendants*. En effet, la forme déterminantale de la fonction d'onde n'est obtenue que dans un tel cadre, et est une conséquence du fait que les électrons sont des fermions.

Répulsion de Pauli : Il existe une forme plus générale du principe d'exclusion. Elle découle directement du caractère antisymétrique de la fonction d'onde d'un système de N électrons,

$$\Psi(\vec{r}_2\omega_{m_s}(2), \vec{r}_1\omega_{m_s}(1), \vec{r}_1\omega_{m_s}(1)\dots) = -\Psi(\vec{r}_1\omega_{m_s}(1), \vec{r}_2\omega_{m_s}(2), \vec{r}_1\omega_{m_s}(1)\dots) \quad (4.31)$$

qui implique que la fonction d'onde est nulle dans le cas où $\omega_{m_s}(2) = \omega_{m_s}(1)$ et $\vec{r}_2 = \vec{r}_1$. On peut donc énoncer

Deux électrons (fermions) de même spin ne peuvent jamais se trouver au même endroit.

Cet énoncé est tout à fait général ; il ne dépend pas de l'approximation des électrons indépendants. Il implique que, même si les deux électrons étaient indépendants l'un de l'autre, ils tendent à s'éviter, et leur mouvement apparaît 'corrélé'. Cette répulsion de deux fermions indépendants de même spin est strictement un effet du principe de Pauli ; on peut l'appeler, pour cette raison, répulsion de Pauli. Elle s'opère sans qu'aucune force n'est mise à contribution, sans qu'aucun travail soit effectué. Dans le cas d'un système à plusieurs électrons, fermions chargés interagissant à travers des forces de Coulomb, la répulsion de Pauli tente à favoriser des configurations avec un nombre maximal de spins parallèles, car l'éloignement de ces spins abaisse l'énergie de répulsion coulombienne et stabilise le système. Cette tendance est résumée par une des règles appelées **règles de Hund**, qu'on verra en détail à la section 4.4.

4.2.5 Méthode de Hartree-Fock (SCF-HF)

De Hartree à Hartree-Fock : opérateur d'échange

On a vu que le modèle des électrons indépendants de Hartree suppose que la fonction d'onde du système à N électrons est un produit d'orbitales qui sont fonctions propres d'un Hamiltonien monoélectronique \hat{h} avec un potentiel effectif V_{eff} donné par (4.12). Quand l'on remplace ce produit (dit "produit de Hartree") par sa forme antisymétrisée, c'est-à-dire le déterminant de Slater $|\varphi_1\alpha(1)\varphi_2\beta(2)\varphi_3\alpha(3)\dots|$, V_{eff} prend une forme un peu plus compliquée :

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} [\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i)] \quad (4.32)$$

où, en plus de l'opérateur multiplicatif \hat{J}_j déjà défini à l'équation (4.12), on voit apparaître un opérateur *non-multiplicatif*, appelé **opérateur d'échange**, et désigné \hat{K}_j . Il est défini, via son action sur une orbitale φ_i , par la relation suivante

$$\hat{K}_j\varphi_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_j(\vec{r}) \quad (4.33)$$

Notez bien que \hat{K}_j transforme l'orbitale φ_i en une autre orbitale, spécifiquement φ_j . Celle-ci est multipliée par une quantité qui ressemble étrangement à une intégrale de Coulomb, sauf que le potentiel d'interaction de Coulomb $e^2/|\vec{r}' - \vec{r}|$ entre les deux électrons est moyenné non pas sur la distribution de probabilité du second électron dans l'orbitale où il réside (φ_j), mais sur une densité de transition $\varphi_j^* \varphi_i$. Il est à noter aussi que ce terme d'échange n'existe que si les fonctions de spin accompagnant les orbitales φ_i et φ_j dans le déterminant de Slater $|\varphi_1\alpha(1)\varphi_2\beta(2)\varphi_3\alpha(3)\cdots|$ sont identiques (donc si les deux électrons sont dans le même état de spin).

Équation de Hartree-Fock

L'Hamiltonien monoélectronique

$$\hat{h} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\right) \nabla^2 + V_{ne}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} [\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i)] \equiv \hat{F}[\{\varphi_k\}] \quad (4.34)$$

est encore appelé **opérateur de Fock**, et est désigné \hat{F} . Comme on l'avait indiqué explicitement à la fin de (4.34), cet opérateur dépend de l'ensemble des orbitales φ_k , de sorte que l'équation aux valeurs propres définissant ces orbitales

$$\hat{F}[\{\varphi_k\}]\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (4.35)$$

appelée équation de Hartree-Fock, ne peut être résolue que par une méthode itérative : on construit \hat{F} en employant, dans un premier temps, des orbitales $\varphi_k = \varphi_k^{(0)}$ devinées d'une certaine façon, par exemple en employant le modèle simple de l'effet d'écran ; l'indice supérieur (0) désigne une première approximation, dite *d'ordre "zéro"*. On résout l'équation (4.35) avec ce $\hat{F}[\{\varphi_k^{(0)}\}]$ et obtient des nouvelles orbitales $\varphi_k = \varphi_k^{(1)}$ et énergies orbitales $\epsilon_k^{(1)}$. On reconstruit \hat{F} en utilisant ces nouvelles orbitales, qualifiées *d'ordre un*. On répète le processus pour obtenir des orbitales et énergies orbitales dites *d'ordre 2*, *d'ordre 3*, ainsi de suite, jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante est obtenue. Cette méthode itérative est appelée **méthode du champ auto-cohérent de Hartree-Fock**, ou méthode SCF-HF (pour *Self-Consistent Field Hartree-Fock* en anglais). Cette méthode est générale. Elle peut être utilisée pour les orbitales moléculaires aussi bien que les orbitales atomiques.

Si l'équation de Hartree-Fock (4.35) est résolue exactement, on atteindrait une description limite, appelée **limite de Hartree-Fock**. On ne peut pas dépasser cette limite (c'est-à-dire obtenir de meilleurs résultats) sans sortir du cadre des modèles des électrons indépendants.

4.3 Atomes polyélectroniques

4.3.1 Configuration électronique des éléments

Orbitales atomiques

Dans le cas des atomes traités dans un modèle des électrons indépendants, que ce soit le *modèle de l'effet écran*, ou un des modèles plus exacts, tel que celui inhérent dans la méthode SCF-HF, le potentiel effectif pour chaque électron reste de symétrie sphérique. Cela signifie que, dans tous les cas, les opérateurs \hat{h} , \hat{l}^2 , \hat{l}_z pour chaque électron sont commutatifs (ils forment un ECOC pour cet électron), et les orbitales atomiques seront identifiées par les mêmes nombres quantiques (n, l, m) que celles d'un atome hydrogénoïde. On peut ainsi continuer à parler d'orbitales s, p, d, f , etc.

La principale différence avec le cas de l'atome hydrogénoïde est le fait que l'énergie des orbitales dans un atome à plusieurs électrons dépend non seulement du nombre quantique principal n , mais aussi du nombre quantique azimutal l .

Énergies orbitales

Dans des études, au niveau SCF-HF, de la variation des énergies orbitales avec le numéro atomique Z , on a trouvé d'abord que, en règle générale, pour une valeur donnée de n , ϵ_{nl} croît avec l . Comme les niveaux deviennent de plus en plus denses au fur et à mesure que n croît, à partir de $n = 3$, on voit apparaître certaines intrusions dans la disposition des sous-couches énergétiques en fonction de Z . On trouve notamment que, si l'énergie des orbitales s et p décroît de façon monotone avec Z , celle des orbitales d et f subit des variations plus complexes quand Z augmente, croisant les courbes représentatives de l'énergie des orbitales s et p des couches supérieures. Sans pouvoir prétendre être un outil de prédiction quantitative, le modèle simple de l'effet d'écran s'est avéré fort utile pour la rationalisation de plusieurs de ces observations :

1. pour un n donné, les orbitales np sont moins profondes en énergie que l'orbitale ns car un électron dans l'orbitale np voit une charge nucléaire plus écrantée qu'un électron dans l'orbitale ns ; ce dernier (l'électron ns) a une probabilité plus grande de s'approcher du noyau, tandis que cette probabilité est bien plus faible dans l'orbitale np , dont le plan nodal contient certainement le noyau.
2. l'énergie d'une orbitale nd demeure à peu près constante dans une gamme de valeurs de Z ($Z \leq 10$ pour $3d$), durant le remplissage des sous-couches inférieures. Ceci s'explique par le fait que l'orbitale nd pénètre encore moins les couches internes proches du noyau et un électron, s'il s'y trouve, verra le noyau fortement

écrané ; chaque fois que Z augmente d'une unité, l'électron ajouté à une sous-couche inférieure produira un écran maximal équivalent à une charge négative unitaire.

3. Dans la même gamme de Z , l'énergie de l'orbitale $(n+1)s$ décroît plus fortement et croise nécessairement celle de l'orbitale nd . Dans le cas $n = 3$, l'orbitale $4s$ est plus profonde que l'orbitale $3d$ entre $Z = 15$ (où $3p$ est en train de se remplir) et $Z = 20$ (où $4s$ se remplit).
4. Dès que l'orbitale $(n+1)s$ se remplit, l'ordre des 2 niveaux $(n+1)s$ et nd tend à s'inverser une seconde fois. Comme $(n+1)s$ est plus diffuse et plus étalée, l'orbitale nd la recoupe bien, et voit un effet d'écran moins efficace de la part des deux électrons $(n+1)s$ (les règles de Slater ne prévoient pas ce cas). Pour un électron de test dans l'orbitale nd , la charge nucléaire effective semble donc augmenter, et l'énergie de nd chute pour redevenir plus basse que celle de $(n+1)s$.

Configuration électronique de l'état fondamental

Le remplissage des niveaux orbitaux se fait finalement en respectant le principe de Pauli et l'ordre des niveaux d'énergie orbitale. À cette fin, on peut utiliser la règle de Klechkowski qui résume assez bien les observations principales des études précitées :

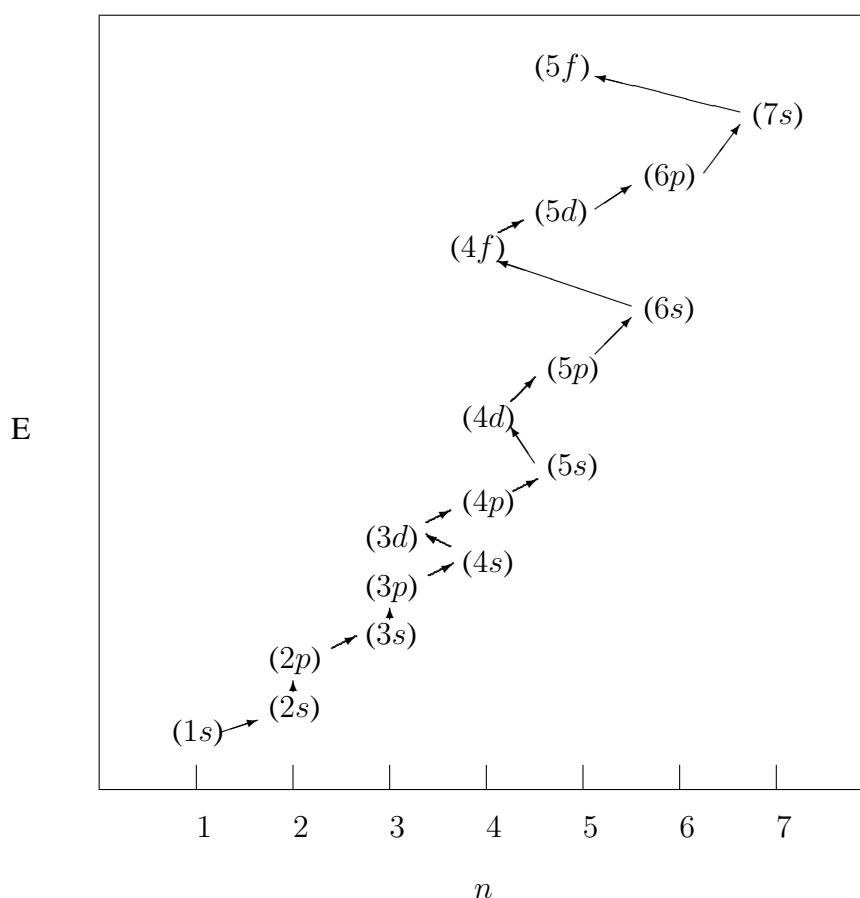
Règles de Klechkowski

L'énergie orbitale ϵ_{nl} croît avec la somme $n + l$ des nombres quantiques principal et azimutal, et à valeurs égales de $n + l$, elle croît avec n .

Cette règle est schématisée à la figure 4.1.

Ce remplissage définit une **configuration électronique**. Le tableau 4.2 donne la configuration électronique de l'état fondamental des éléments allant de l'Hydrogène au Krypton ; la mention [gaz rare] dénote la configuration à couches complètes de l'élément *gaz rare* précédant l'élément en considération. Quelques cas spéciaux méritent qu'on y prête une attention particulière :

- la configuration de *Cr* est $[\text{Ar}]4s^13d^5$ et non $[\text{Ar}]4s^23d^4$. Les 6 électrons se placent de sorte à donner deux sous-couches à moitié remplies. Cette disposition permet d'avoir le plus grand nombre de spins électroniques parallèles, qui par le principe d'exclusion de Pauli, ont tendance à s'éloigner le plus que possible, minimisant ainsi, en moyenne, l'énergie potentielle de répulsion électronique. Ce gain d'énergie est suffisant pour compenser l'énergie de promotion pour faire passer un électron du niveau $4s$ au niveau $3d$, vue la proximité de ces deux niveaux au voisinage de $Z = 25$. Le même effet se manifeste dans le cas de *Nb* ($[\text{Kr}]5s^14d^4$), *Mo* ($[\text{Kr}]5s^14d^5$), et quelques autres cas du bloc *f*.

FIG. 4.1 – *Ordre des énergies orbitales dans un atome à plusieurs électrons*

- la configuration de Cu est $[Ar]4s^13d^{10}$. Cet élément se situe au-delà du second point de croisement entre les courbes représentatives de l'énergie des orbitales $3d$ et $4s$ en fonction de Z , et le niveau $3d$ est plus profond que le niveau $4s$. De plus, la sous-couche nd étant alors complètement remplie, la configuration a une stabilité particulière. De même, la configuration de Ag est $[Kr]5s^14d^{10}$, celle de Au , $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$.

La structure atomique décrite par ce schéma de remplissage d'orbitales atomiques au niveau de Hartree-Fock est à la base de notre compréhension des propriétés atomiques et de la classification périodique des éléments. Le complément A rappelle la discussion qu'on donne habituellement de la variation de la première énergie d'ionisation et de l'affinité électronique des éléments (voir aussi le problème 8).

Z	Atome	Configuration
1	H	$1s$
2	He	$1s^2$
3	Li	$[\text{He}]2s$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$
5	B	$[\text{He}]2s^22p$
6	C	$[\text{He}]2s^22p^2$
7	N	$[\text{He}]2s^22p^3$
8	O	$[\text{He}]2s^22p^4$
9	F	$[\text{He}]2s^22p^5$
10	Ne	$[\text{He}]2s^22p^6$
11	Na	$[\text{Ne}]3s$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^23p$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^23p^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^23p^3$
16	S	$[\text{Ne}]3s^23p^4$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^23p^6$
19	K	$[\text{Ar}]4s$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}]4s^23d$
22	Ti	$[\text{Ar}]4s^23d^2$
23	V	$[\text{Ar}]4s^23d^3$
24	Cr	$[\text{Ar}]4s^23d^4$
25	Mn	$[\text{Ar}]4s^23d^5$
26	Fe	$[\text{Ar}]4s^23d^6$
27	Co	$[\text{Ar}]4s^23d^7$
28	Ni	$[\text{Ar}]4s^23d^8$
29	Cu	$[\text{Ar}]4s3d^{10}$
30	Zn	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}$
31	Ga	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p$
32	Ge	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$
33	As	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$
34	Se	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$
35	Br	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$
36	Kr	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$

TAB. 4.2 – configuration de l'état fondamental des éléments allant de l'Hydrogène au Krypton

4.4 Termes spectraux

Rappelons que l'Hamiltonien exact d'un atome à N électrons s'écrit rigoureusement sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \delta V$$

Il ne se réduit à la forme séparable \hat{H}_0 que dans l'approximation des électrons indépendants. Dans cette approximation, un état électronique est un déterminant de Slater construit avec les orbitales atomiques ns, np , etc. En d'autres termes, cet état est spécifié par les nombres quantiques (l_i, m_i) , $(s_i, m_{s,i})$ associés aux moments cinétiques orbitaux et aux spins individuels des n électrons. En effet, \hat{H}_0 commute avec les opérateurs $\hat{l}_i^2, \hat{l}_{z,i}, \hat{s}_i^2, \hat{s}_{z,i}$ de chaque électron. Au contraire, à cause des répulsions électroniques, \hat{H} ne commute pas avec ces opérateurs individuels ; il commute avec les opérateurs $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ du vecteur moment cinétique (spin) total :

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad (4.36)$$

4.4.1 Terme spectral : Définition

On a donc intérêt à regrouper les fonctions propres de \hat{H}_0 , c.à d. les états stationnaires de l'atome décrits dans l'approximation des électrons indépendants, selon les valeurs propres de \hat{L}^2, \hat{L}_z , et de \hat{S}^2, \hat{S}_z . On vérifie aisément que \vec{L} et \vec{S} , définis par (4.36), sont des moments angulaires. Les valeurs propres de $\hat{L}^2, \hat{L}_z, (\hat{S}^2, \hat{S}_z)$, sont donc spécifiées par les nombres quantiques (L, M) , $[(S, M_S)]$. Par définition, un terme spectral est un groupe d'états émanant de la même configuration électronique partageant les mêmes valeurs de L et S . On les nomme par un symbole du type

$$^{2S+1}(L\text{lettre})$$

avec la correspondance $L \leftrightarrow (\text{Lettre})$ établie selon la convention suivante :

L	0	1	2	3	etc
Lettre	S	P	D	F	etc

4.4.2 Addition de 2 moments angulaires : Règles

Comment obtenir les valeurs propres de \hat{L}^2, \hat{L}_z (\hat{S}^2, \hat{S}_z) à partir de celles des moments individuels $\hat{l}_i^2, \hat{l}_{z,i}$ ($\hat{s}_i^2, \hat{s}_{z,i}$) ? En d'autres termes, quelle est la relation entre les nombres quantiques L, M, S, M_S et les nombres quantiques $l_i, m_i, s_i = 1/2, m_{s,i}$ individuels. Une règle simple existe pour l'addition de deux moments angulaires \vec{j}_1, \vec{j}_2 :

Soit $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. À partir des états propres spécifiés par les nombres quantiques $(j_1, m_1), (j_2, m_2)$ des moments individuels ($\hat{j}_i^2, \hat{j}_{z,i}$), $i = 1, 2$, on ne peut former des états propres de (\hat{J}^2, \hat{J}_z) de nombres quantiques (J, M) que si J et M satisfont :

1. Règle du triangle :

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

2.

$$M = m_1 + m_2$$

Ces règles s'ajoutent évidemment à la règle régissant la quantification de \vec{J} comme moment angulaire, c.à d. :

$$-J \leq M \leq +J$$

4.4.3 Exemples

Premiers états excités de He : configuration $1s^1 2s^1$

La configuration $1s^1 2s^1$ donne lieu à 4 déterminants de Slater distincts :

$$\phi_1 = |1s\alpha \ 2s\alpha|, \phi_2 = |1s\alpha \ 2s\beta|, \phi_3 = |1s \ \beta 2s\alpha|, \phi_4 = |1s\beta \ 2s\beta|$$

À l'ordre zéro, ces 4 déterminants ont la même énergie. Ils ont tous $l_1 = 0, l_2 = 0$ et $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$. Selon la règle du triangle, on a donc

$$L = 0, M = 0$$

et

$$S = 0, M_S = 0 \quad \text{ou} \quad S = 1, M_S = -1, 0, +1.$$

On peut donc avoir deux termes spectraux : 3S et 1S . Le 3S comporte 3 états :

$$(L = 0, M = 0, S = 1), M_S = -1, 0, +1$$

Il est clair que $\phi_1 = |1s\alpha\ 2s\alpha\rangle$ est un état avec $M_S = +1$. Il appartient nécessairement au 3S . De même pour $\phi_4 = |1s\beta\ 2s\beta\rangle$ qui est l'état avec $M_S = -1$ du 3S . Il reste $\phi_2 = |1s\alpha\ 2s\beta\rangle$ et $\phi_3 = |1s\beta\ 2s\alpha\rangle$, qui sont tous des états propres de \hat{S}_z avec $M_S = 0$. Ni l'un, ni l'autre n'est cependant un état propre de \hat{S}^2 , mais les combinaisons linéaires $\phi_1 \pm \phi_2$ le sont. En fait, on montre que :

$$\hat{S}^2\{\phi_2 + \phi_3\} = 2\hbar^2\{\phi_2 + \phi_3\} \leftrightarrow S = 1$$

$$\hat{S}^2\{\phi_2 - \phi_3\} = 0\{\phi_2 - \phi_3\} \leftrightarrow S = 0$$

En résumé, la configuration $1s^1 2s^1$ comporte 4 états, que l'on peut regrouper en 2 termes spectraux, un 3S (comportant 3 états, ϕ_1 , ϕ_4 et $\phi_2 + \phi_3$) et un 1S (comportant un seul état, $\phi_2 - \phi_3$).

État fondamental de C : configuration np^2

Dans cette configuration à 2 électrons, $S = 0, 1$ toujours comme dans l'exemple précédent. En plus, avec $l_1 = 1, l_2 = 1$, on peut avoir $L = 0, 1$. Sans encore tenir compte du principe de Pauli, on prévoit donc les termes suivants :

$$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$$

Ce qui donnerait un total de 36 états. Or, en considérant tous les déterminants de Slater que l'on peut écrire à partir de la configuration np^2 , on ne trouve que 15 états. Il est clair que certains des termes énumérés ne sont pas permis, à cause du principe de Pauli. On peut trouver les termes associés à cette configuration en procédant par élimination comme suit :

1. Considérons le terme avec le plus grand L ($L = 2$) et le plus grand S ($S = 1$), soit le 3D . Si ce terme existe, on doit pouvoir construire un déterminant de Slater avec $M = +2$ et $M_S = +1$. Le seul déterminant que l'on peut envisager de ce type est $|np_{+1}\alpha\ np_{+1}\alpha\rangle = 0$: Le 3D est interdit par le principe de Pauli.
2. S'il existe, le prochain terme, 1D , doit donner lieu à un état avec $M = +2$ (donc $m_1 = +1 = m_2$ nécessairement) et $M_S = 0$ ($m_{s1} = +1/2 = -m_{s2}$). Le déterminant $|np_{+1}\alpha\ np_{+1}\beta\rangle \neq 0$ correspond bien à cette description. Le terme 1D existe,
3. Le prochain terme est le 3P . S'il existe, on devrait pouvoir trouver un état avec $M = +1, M_S = +1$. On peut en effet construire le déterminant $|np_{+1}\alpha\ np_0\alpha\rangle \neq 0$ qui correspond bien à cette description. Par conséquent, le terme 3P existe.
4. Pour établir si le terme 1P existe, on doit trouver, non pas un seul état avec $M = +1$ et $M_S = 0$, car un tel état doit forcément exister, vu les termes 1D et 3P que l'on

a établis auparavant. Comme chacun de ces deux termes contient un état avec $M = +1$, $M_S = 0$, on doit pouvoir construire jusqu'à trois états de ce type pour établir l'existence du 1P . Or, on n'en trouve que deux réalisations possibles :

$$|np_{+1}\alpha np_0\beta|, |np_{+1}\beta np_0\alpha|$$

Le terme 1P n'existe donc pas.

5. De même pour ce qui est du 3S : s'il existe, on doit pouvoir trouver deux états avec $M = 0$, $M_S = +1$. Seul le déterminant

$$|np_{+1}\alpha np_{-1}\alpha| \neq 0$$

est trouvé ($|np_0\alpha np_0\alpha| = 0$ est interdit). Il doit nécessairement faire partie du 3P déjà établi. Le terme 3S n'existe donc pas.

6. Finalement, le terme 1S existe, car on trouve trois états avec $M = 0$, $M_S = 0$ (deux appartiennent aux deux termes déjà établis) : $|np_{+1}\alpha np_{-1}\beta| \neq 0$, $|np_{+1}\beta np_{-1}\alpha| \neq 0$ et $|np_0\alpha np_0\beta| \neq 0$.

En résumé, la configuration np^2 ne peut donner lieu qu'aux trois termes suivants :

$$^1D, ^3P, ^1S$$

Remarques :

- Avec une configuration du type $np^1n'p^1$ tous les termes $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$ sont permis.
- La configuration np^4 donne lieu aux mêmes termes que la configuration np^2 . En général, la configuration $(nl)^r$ donne lieu aux mêmes termes que la configuration $(nl)^{2(2l+1)-r}$.
- Une configuration peut donner lieu à plusieurs termes partageant la même valeur de L et de S . Dans ce cas, on indiquera cette dégénérescence en donnant, dans une parenthèse suivant le symbole du terme, le nombre de fois que le terme est répété. Par exemple, dans la liste des termes associés à la configuration nd^3 :

$$^2H, ^2G, ^4F, ^2F, ^2D(2), ^4P, ^2P$$

on a indiqué qu'il y a 2 termes 2D ($L = 2, S = 1/2$).

4.4.4 Couplage spin-orbite : mélange de L et S

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à \vec{L} , champ qui peut interagir avec l'aimantation (moment magnétique) intrinsèque associée au spin du même électron. On appelle cette interaction (faible), couplage

spin-orbite. Elle est décrite par un potentiel d'interaction du type

$$\hat{V}_{so} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = \hat{L}_x \cdot \hat{S}_x + \hat{L}_y \cdot \hat{S}_y + \hat{L}_z \cdot \hat{S}_z \quad (4.37)$$

Quand l'on tient compte de cette très faible interaction, on doit classer les états atomiques en termes de valeurs propres de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z , où

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (4.38)$$

et non en terme de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}_z car ces deux derniers opérateurs (composantes 'z' de \vec{L} et \vec{S}) ne commutent pas avec \hat{V}_{so} . Si on dénote par J et M_J , les nombres quantiques associés aux valeurs propres des opérateurs \hat{J}^2 , \hat{J}_z du moment angulaire total \vec{J} , alors

–

$$J = L + S, \dots, |L - S|, \quad M_J = M + M_S$$

– les états électroniques sont maintenant identifiés par les quatre nombres (L, S, J, M_J) ,

– un terme est un groupe de $(2J + 1)$ états et est identifié par (L, S, J) . Il est noté

$$(2S+1)(Lettre)_J$$

Par exemple, le terme 1D dérivant de la configuration np^2 correspond à $S = 0, L = 2$. Il donne donc lieu à une valeur de J unique, $J = 2$. On écrira ainsi 1D_2 pour ce terme. Le terme 3P , lui, correspond à $S = 1, L = 1$; dans ce cas, J peut prendre trois valeurs : $J = 0, 1, 2$, et on aurait donc trois termes différents 3P_0 (1 état), 3P_1 (3 états) et 3P_2 (5 états).

4.4.5 Règles de Hund

Quand l'on tient compte de δV (c.à d. de la vraie interaction coulombienne entre les électrons), les différents termes émanant d'une même configuration n'ont plus la même énergie. Les règles de Hund établissent que :

1. Le terme de plus basse énergie pour une configuration donnée est le terme de plus grande multiplicité de spin (caractérisé par la plus grande valeur de S).
2. Parmi les termes de même multiplicité de spin (de même S), le terme caractérisé par la plus grande valeur de L est de plus basse énergie.
3. Si l'on tient compte du couplage spin-orbite, alors, parmi les termes de même L et S , celui de plus basse énergie est
 - celui caractérisé par la plus petite valeur de J si la configuration contient une sous couche moins qu'à demi remplie.
 - celui caractérisé par le plus grand J dans le cas contraire.

Exemples

1. Pour np^2 , (cas de C), l'ordre des niveaux avant la levée de dégénérescence due à V_{so} est :

$$E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$$

En tenant compte du couplage spin-orbite, on aura :

$$E(^3P_0) < E(^3P_1) < E(^3P_2) < E(^1D_2) < E(^1S_0)$$

2. Pour np^4 , (cas de O), l'ordre des niveaux avant la levée de dégénérescence due à V_{so} est le même que pour np^2 :

$$E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)$$

Mais, en tenant compte du couplage spin-orbite, on aura, dans ce cas :

$$E(^3P_1) < E(^3P_0) < E(^3P_2) < E(^1D_2) < E(^1S_0)$$

4.5 Complément A : Propriétés des éléments

4.5.1 Potentiels d'ionisation

On définit

- le **premier potentiel d'ionisation** I_1 d'un atome X par

$$I_1 = E_0(X^+) - E_0(X) \quad (4.39)$$

- de façon plus générale, le k ème potentiel d'ionisation I_k par

$$I_k = E_0(X^{+k}) - E_0(X^{+(k-1)}) \quad (4.40)$$

où la notation $E_0(\text{espèce})$ indique l'énergie de l'état fondamental de l'espèce en considération. En principe, les énergies orbitales dépendent de l'état électronique de l'espèce. Comme l'état ionisé X^+ (état fondamental) $+ \bar{e}$ peut être considéré comme juste l'un des états électroniques de X , parmi tant d'autres, les orbitales de l'ion X^+ sont différentes de celles de l'atome neutre X . Cependant, dans une très bonne approximation, dite **théorème de Koopman**, I_1 peut être représenté par l'énergie (ϵ_i) de l'orbitale (φ_i) où résidait, dans l'atome parent X , l'électron éjecté

théorème de Koopman

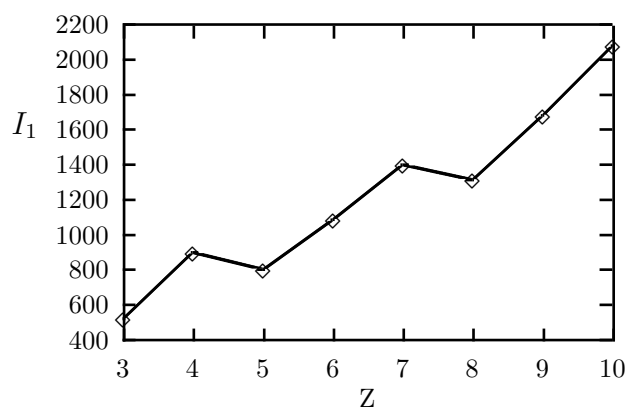
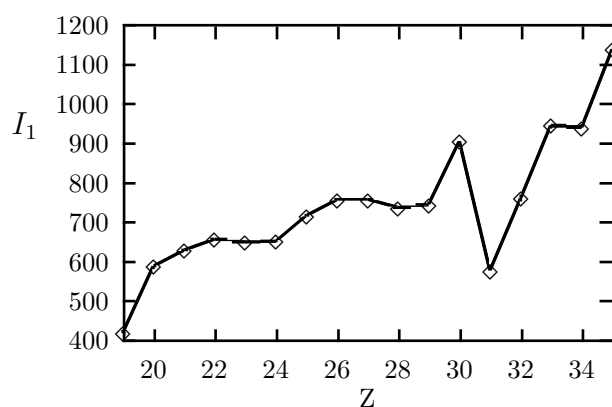
$$I_1 \simeq -\epsilon_i \quad (4.41)$$

Dans ce sens, l'étude du premier potentiel d'ionisation des éléments est utile, car elle constitue une sonde expérimentale de la structure orbitale des atomes. De même, l'étude des autres potentiels d'ionisation des éléments, dans la mesure où ils sont définissables, fournit une sonde de la structure orbitale des cations. On rappelle ici comment la variation du premier potentiel d'ionisation, et de l'affinité électronique des éléments, avec leur position dans le tableau périodique, peut-être comprise en termes de leur structure électronique.

Les figures 4.2, 4.3 montrent les variations de I_1 sur la 2ème période et sur la 4ème période du tableau périodique, respectivement, tandis que les variations dans un groupe (une famille) du tableau périodique sont illustrées à la figure 4.4 pour le groupe des alcalins (groupe Ia ou groupe 1) et à la figure 4.5 pour la famille du Bore (groupe IIIa ou groupe). La figure 4.6 donne un aperçu général des variations du premier potentiel d'ionisation en fonction du nombre atomique Z .

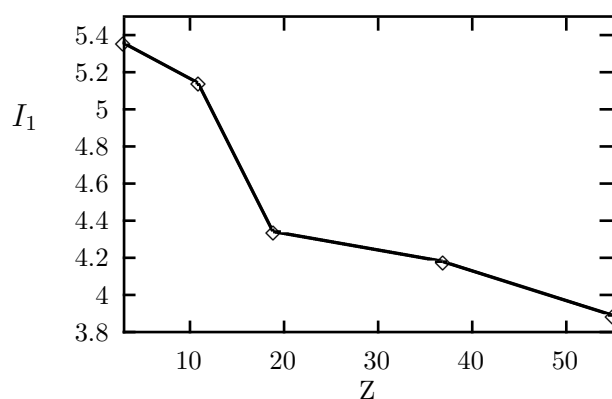
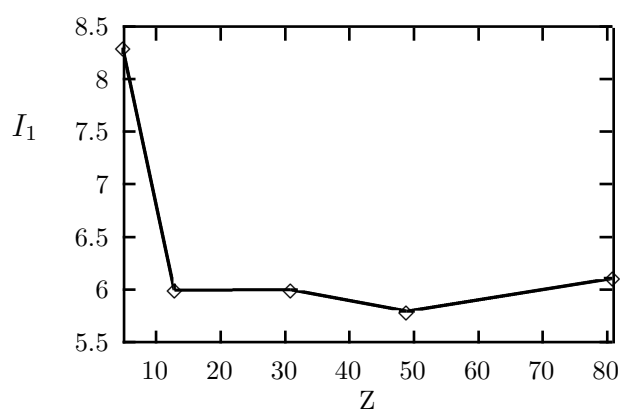
On constate que

1. I_1 atteint son maximum absolu sur une période quand l'on arrive au groupe des gaz rares, avant de chuter dramatiquement quand l'on passe à l'élément alcalin suivant,

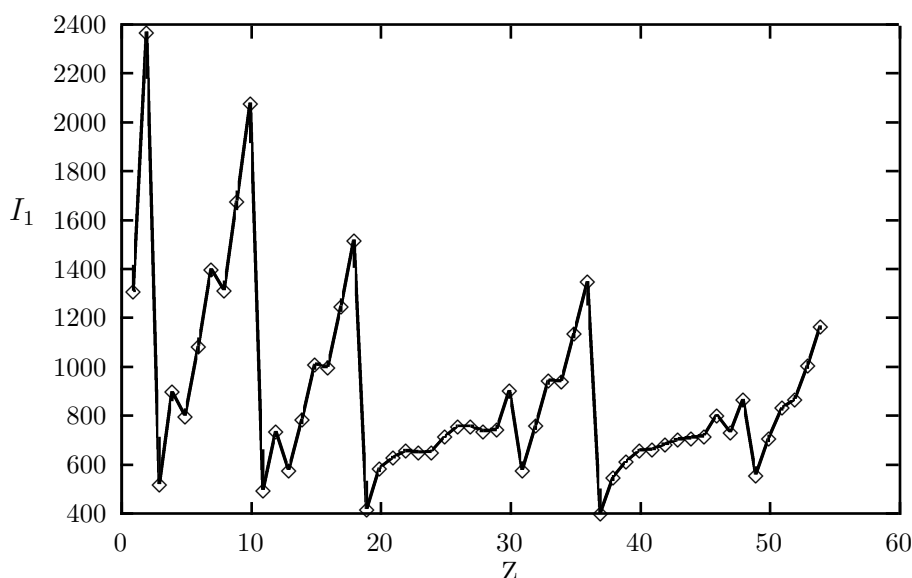
FIG. 4.2 – Variation de I_1 (kJ/mole) sur la deuxième périodeFIG. 4.3 – Variation de I_1 (kJ/mole) sur la quatrième période

donnant ainsi lieu à la périodicité globale illustrée à la figure 4.6. La configuration des gaz rares en est une à couche complète, elle est d'une stabilité particulière.

2. I_1 tend à décroître quand l'on descend un groupe donné : ceci est relié au fait que plus bas un élément se situe dans un groupe, plus l'orbitale périphérique (ou se trouvait l'électron éjecté) est diffuse, possédant un nombre quantique principal plus grand, et moins elle est profonde en énergie.
3. I_1 croît généralement quand l'on traverse une période. Mais cette variation est loin d'être monotone :
 - sur la 2^{ème} période, I_1 atteint un maximum local

FIG. 4.4 – Variation de I_1 (eV) dans le groupe IAFIG. 4.5 – Variation de I_1 (eV) dans le groupe IIIA

- pour Be , car cet élément a une configuration avec des sous-couches complètes. En plus, l'effet d'écran du premier électron $2s$ est très partiel vu de l'électron éjecté, un électron $2s$ aussi. Par contre, l'électron périphérique ($2p$) de B sent un effet d'écran complet de la part des deux électrons $2s$. Par après, l'ajout des prochains électrons dans la sous-couche $2p$ ne produit qu'un effet d'écran partiel de la charge nucléaire ajoutée et I_1 augmente.
- pour l'azote, N , car la configuration $2p^3$ dénote une sous-couche à demi remplie. L'état fondamental de N est un quadruplet, avec le nombre maximal de spins électroniques non-appariés qui soit possible dans une sous-couche np .

FIG. 4.6 – Variation de I_1 (kJ/mole) sur les cinq premières périodes

Ceci confère une stabilité maximale à l'état fondamental de l'azote, selon la première règle de Hund. Quand l'on continue d'ajouter des électrons à la sous-couche $2p$ l'énergie de répulsion électronique augmente, et I_1 diminue de N à O . L'augmentation de la charge nucléaire effective n'est suffisamment efficace pour contrer celle de la répulsion électronique qu'à partir de O et I_1 remonte à partir de ce point.

- sur la 4^{ème} période, I_1 atteint un maximum pour As pour les mêmes raisons qu'avancées ci-haut pour N . Le maximum observé pour Zn accompagne l'atteinte de la configuration à sous-couches complètes $3d^{10}4s^2$. L'électron éjecté étant un des électrons $4s$, ce maximum s'explique par le même raisonnement que celui employé ci-haut pour Be .

4.5.2 Affinité électronique

Une propriété qui n'est pas sans rappeler le premier potentiel d'ionisation est l'**affinité électronique**. C'est l'énergie qui accompagne la capture d'un électron par un élément X pour former l'anion X^- :

$$A_X = E_0(X^-) - E_0(X) \quad (4.42)$$

H -74,5								He +21,2	
Li -59,8	Be -36,7	B -17,3	C -122,3	N +20,1	O -141,3	F -337,5	Ne +28,9		
Na -52,2	Mg +21,2	Al -19,3	Si -131	P -68,5	S -196,8	Cl -349,2	Ar +35,7		
K -45,4	Ca +186	Ga -35,3	Ge -139	As -103	Se -203	Br -324,1	Kr +40,5		
Rb -37,6	Sr +145	In -19,3	Sn -99,5	Sb -90,5	Te -189	I -295,2	Xe +43,5		
Sc +70,5	Ti +1,93	V -60,8	Cr -93,5	Mn +93,5	Fe -44.5	Co -102	Ni -156	Cu -173	Zn -8.7
Y +38,6	Zr -43,5	Nb -109	Mo -114	Tc -95,5	Ru -145	Rh -162	Pd -98,5	Ag -193	Cd +26,1

TAB. 4.3 – Affinité électronique (en $kJ/mole$) des éléments selon Zollweg

On voit que $-A_X$ n'est rien d'autre que le premier potentiel d'ionisation de l'anion X^- : l'anion X^- est stable quand $-A_X$ est positive, donc quand A_X est négative. Tout comme le premier potentiel d'ionisation qui donne une idée de la position de l'orbitale périphérique, par le **théorème de Koopman**, l'affinité électronique est reliée approximativement à l'énergie de la première orbitale vacante de l'élément. Le tableau 4.3 montre les valeurs de A_X des éléments.

La plupart des éléments ont une A_X négative. Les halogènes sont caractérisés par des valeurs les plus négatives de A_X tandis que leurs voisins immédiats à la droite du tableau périodique, les gaz rares, ont tous une affinité électronique positive. Ceci reflète la stabilité particulière de la configuration à couches complètes des gaz rares. Pareillement, A_X augmente (devient moins négative)

- quand l'on passe des métaux alcalins aux alcalino-terreux qui, à l'exception de Be , ont tous une A_X positive,
- quand l'on passe de la famille du cuivre à celle du zinc, reflétant la stabilité de la configuration à sous couche complète $(n+1)s^2nd^{10}$,
- quand l'on passe de la famille du chrome à celle du manganèse, reflétant la stabilité de la configuration à sous couche demi-complète nd^5 (état avec un nombre maximal de spins parallèles),
- quand l'on passe du groupe Va au groupe VIa, reflétant la stabilité de la configuration à

sous couche demi-complète np^3 , (état avec un nombre maximal de spins parallèles).

4.6 Exercices

1. Le modèle des électrons indépendants le plus simple pour He est obtenu en négligeant complètement l'interaction coulombique entre les deux électrons du système. Écrivez l'Hamiltonien effectif monoélectronique \hat{h} de ce modèle et donnez la forme générale a) des orbitales, b) des spin-orbitales et c) des énergies orbitales de ce système. Calculez le premier et le second potentiel d'ionisation de l'atome dans cette approximation. Comparez vos résultats avec les valeurs expérimentales suivantes :
 - premier potentiel d'ionisation $(IP)_1 = 24,6 \text{ eV}$
 - second potentiel d'ionisation $(IP)_2 = 54,4 \text{ eV}$
 À la lumière de vos observations, critiquez ce modèle.
2. Dans un traitement très grossier d'un système linéaire de liaisons π conjuguées, on considère que les électrons π se meuvent dans un potentiel uni-dimensionnel moyen tel que $V_{ne} + V_{eff}$ est constant (nul) si la position x de l'électron le long de la chaîne de liaisons π (dont la longueur est L) satisfait $0 < x < L$, et infini ailleurs. On appellera ce modèle 'modèle particules dans une boîte'. Déterminez a) les orbitales, b) les énergies orbitales et c) les spin-orbitales d'un tel système.
3. Pour étudier très qualitativement le comportement des six électrons π dans le benzène, on propose que ces électrons puissent être considérés comme des particules indépendantes se mouvant sur un cercle de rayon ρ fixé, situé sur le plan xz . L'Hamiltonien de ce système est

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^6 \hat{h}(i)$$

avec

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e \rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2}$$

où φ_i est l'angle formé par le vecteur de position du i -ème électron (dans le plan) et l'axe z . Montrez que

$$\psi_m(\varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi_i} \quad m \in \mathbb{Z}$$

sont des orbitales dans ce modèle, dit 'particules sur un cercle', du benzène. Dressez un diagramme montrant les trois premiers niveaux d'énergie orbitale de ce système, avec leur dégénérescence respective.

4. Considérons deux électrons 'de même spin', c'est-à-dire décrits par la même fonction de spin, α , disons.

- (a) En vous plaçant dans l'approximation des électrons indépendants, montrez que les deux électrons doivent nécessairement être décrits par des orbitales φ_1 φ_2 différentes.
- (b) Montrez que le déterminant de Slater décrivant l'état du système formé de ces deux électrons dans les spinorbitales précitées se factorise en

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \} \alpha(1) \alpha(2).$$

- (c) Vérifiez que ces deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver au même endroit, c.à d. que l'on ne peut pas avoir

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_2.$$

- 5. En respectant le principe de Pauli, construisez la fonction d'onde de l'état fondamental de l'éthylène (un système de 2 électrons π) dans le modèle 'particules dans une boîte' considéré ci-haut pour les systèmes de liaisons π conjuguées.
- 6. Écrivez la configuration de l'état fondamental du butadiène, un système de 4 électrons π (2 liaisons π conjuguées), dans le même modèle. Quelle en serait l'énergie totale ?
- 7. En respectant le principe de Pauli, écrivez a) la configuration électronique, b) l'énergie totale et c) la fonction d'onde totale, de l'état fondamental du benzène décrit dans le modèle 'particules sur un cercle'.
- 8. On donne au tableau 4.4 les premier et deuxième potentiels d'ionisation ainsi que l'affinité électronique des huit éléments de la seconde période du tableau périodique. On rappelle que l'affinité électronique, $-A_X$ d'un élément X est aussi le premier potentiel d'ionisation de l'anion X^- :

$$-A_X = E_0(X) - E_0(X^-) = I_1(X^-) \quad (4.43)$$

- (a) En supposant que l'électron périphérique de X^- est dans une orbitale hydrogénoïde, calculez la charge nucléaire effective, Z_{eff} , ressentie par cet électron dans Li^- , Be^- , C^- , F^- , a) directement de la valeur de A_X , b) en employant les règles de Slater.

Élément X	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$I_1(X) / eV$	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
$I_2(X) / eV$	75,6	18,2	25,2	24,4	29,6	35,1	35,0	41,0
$-A_X / eV$	0,620	0,380	0,179	1,27	-20,1	1,46	3,49	-0,30

TAB. 4.4 –

- (b) En supposant que l'électron périphérique de X^+ est dans une orbitale hydrogénoïde, calculez la charge nucléaire effective, Z_{eff} , ressentie par l'électron périphérique de F^+ . À partir de ce résultat, et des résultats de la question précédente, et en employant la relation

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z_{eff}} [3n^2 - l(l+1)]$$

qui donne, exactement, la valeur moyenne du rayon r d'un atome hydrogénoïde, de charge nucléaire Z_{eff} , dans l'état ψ_{nlm} , estimez le rayon moyen, (en unité atomique, le Bohr, $1\text{Bohr} = a_0$), de F^- et de F^+ . Comment peut-on expliquer la différence de taille de ces deux ions ?

- (c) Il est intéressant de comparer les variations de $-A_X$ sur la deuxième période, à celles de $I_1(X)$. En vous référant à la structure électronique de l'anion X^- , donnez une explication rationnelle aux observations suivantes :

- i. $-A_X$ atteint un maximum pour $X = C$ tandis que $I_1(X)$ atteint un maximum pour $X = N$.
- ii. $-A_X$ chute dramatiquement quand l'on passe de F à Ne .

Laquelle de ces deux observations est bien réflétée dans la charge nucléaire effective Z_{eff} , ressentie par l'électron périphérique de l'anion et calculée par les règles de Slater ?

9. Imaginons un monde dans lequel l'électron a un spin $s = 3/2$.

- (a) Enumérez les valeurs possibles de m_s . Décrivez les états de spin électronique correspondant à chacune de ces valeurs.
- (b) Quelle serait la configuration électronique de C , Ne , Sc , Fe , S , dans ce monde ? (On supposerait que les OA continuent à suivre la règle de Klechkowski)
- (c) Esquissez la forme qu'emprunterait le tableau périodique dans ce monde :
 - Combien de familles (groupes) comprendra
 - le bloc s ?

- le bloc p ?
- Quelle type de configurations définira des éléments 'nobles' ?
- Que se passerait-il si l'électron avait un spin $s = 1$?

10. Soit deux moments angulaires \vec{j}_1, \vec{j}_2 indépendants (avec $[\hat{j}_{1\alpha}, \hat{j}_{2\beta}] = 0$, $\alpha, \beta = x, y, z$) et leur somme $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$.

(a) Montrez que \vec{J} est aussi un moment angulaire.

(b) Montrez que

$$\hat{J}^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + (\hat{j}_{1x}\hat{j}_{2x} + \hat{j}_{1y}\hat{j}_{2y} + \hat{j}_{1z}\hat{j}_{2z})$$

ne commute pas avec $\hat{j}_{1\alpha}, \hat{j}_{2\beta}$, $\alpha, \beta = x, y, z$ mais qu'il commute bien avec \hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2 .

11. En utilisant l'exemple de la configuration np^2 pour un atome, illustrez clairement la relation entre les concepts suivants :

(a) configuration électronique, (b) termes spectraux, (c) états

12. À l'aide d'un diagramme de niveaux d'énergie, illustrez l'effet Zeeman sur les états du terme 3P de la configuration np^2 .

13. Considérons la configuration $1s^2 2s^2 2p^2 3p$ de l'azote dans un état excité. On montre que les états de plus basse d'énergie dérivant de cette configuration forment un terme spectral 4D . D'autre part, on sait que la configuration $1s^2 2s^2 2p^3$ de l'état fondamental de l'atome ne peut pas donner un terme 4D . Quel facteur interdit le terme 4D pour la configuration de l'état fondamental de l'azote ? Expliquez pourquoi ce facteur n'opère plus dans le cas de la configuration $1s^2 2s^2 2p^2 3p$.

14. Donnez les termes spectraux dérivant de la configuration np^4 dans l'ordre des énergies croissantes (couplage spin-orbite inclus). Indiquez la dégénérescence de chaque niveau.

15. Montrez que les termes spectraux dérivant d'une configuration nd^2 sont : $^3F, ^1G, ^1D, ^3P, ^3S$. Calculez les valeurs de J associées à chacun de ces termes.

16. La configuration de l'état fondamental de l'atome de Zirconium est $[Kr]4d^2 5s^2$. Celle de l'atome de Nickel est $[Ar]3d^8 4s^2$. Indiquez à quel terme spectral appartiendrait l'état fondamental dans chacun de ces deux cas.

17. La configuration de l'état fondamental de l'ion Ti^{3+} est

$$[Ar]3d^1$$

où $[Ar]$ représente la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ des électrons du 'cœur' de l'atome. Grâce à l'effet d'écran de ces électrons de cœur, on peut considérer que

l'électron d est assujetti à un champ moyen équivalent à celui d'un noyau de charge $Z = +4$. Dans cette approximation, l'ion Ti^{3+} est donc considéré comme un atome hydrogénoïde excité à un état 3d.

- (a) Décrivez les termes spectraux que peut donner la configuration $[Ar]3d^1$ de l'ion Ti^{3+} .*
- (b) Décrivez comment le niveau E_{3d} de l'ion se scinderait en plusieurs niveaux si l'on tient compte du couplage spin-orbite. Indiquez la dégénérescence de chaque niveau d'énergie dans ce schéma.*

Chapitre 5

ORBITALES MOLÉCULAIRES

Nous avons vu que, dans le cadre d'un modèle des électrons indépendants, la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qu'il soit atomique ou moléculaire, est un produit antisymétrisé d'orbitales ou plutôt de spin-orbitales. Ce sont des fonctions mono-électroniques qui, dans le cas d'un atome, s'apparentent aux fonctions propres du système hydrogénoïde correspondant. De la même manière, on peut obtenir une idée qualitative de la forme et de la disposition des orbitales d'une molécule donnée en considérant le système à un électron correspondant. Dans ce qui suit, on considérera en détail la construction des orbitales des molécules diatomiques homo-nucléaires A_2 , et hétéronucléaires AB . Le principe de la classification des orbitales selon leur comportement vis-à-vis des opérations de symétrie du système sera d'abord exposé. La construction des orbitales selon une méthode courante, dite méthode LCAO sera ensuite abordée. Les principes de cette méthode seront ensuite utilisés dans la description des orbitales moléculaires de quelques molécules simples.

Il est important de souligner que la structure électronique que l'on considère ici est associée à une configuration nucléaire ou géométrie donnée. Cette structure électronique, les orbitales, leur énergie, leur degré d'occupation, etc., varient d'une géométrie nucléaire à une autre. Quel sens peut-on donner à ce concept de structure électronique définie à une configuration nucléaire fixée ? Quel rôle peuvent-ils jouer, les quantités comme l'énergie électronique totale ou orbitale, vis-à-vis des mouvements nucléaires ? La réponse à ces questions est fournie par le formalisme sous-jacent à ce qui est appelé approximation de Born-Oppenheimer. Nous donnerons donc tout d'abord un survol de cette approximation.

5.1 Approximation de Born-Oppenheimer

5.1.1 Hamiltonien moléculaire

Si l'on tient compte des mouvements nucléaires, alors l'Hamiltonien total décrivant un système moléculaire comportant N noyaux de charge $Z_\alpha e$ et de masse M_α et n électrons est

$$\hat{H} = \hat{T}_N + V_{nn}(\vec{R}_\alpha) + \hat{H}_{el}(\vec{R}_\alpha) \quad (5.1)$$

où

$$\hat{T}_N \equiv \sum_{\alpha=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \right) \nabla_\alpha^2 \quad (5.2)$$

est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des N noyaux et

$$V_{nn}(\vec{R}_\alpha) = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (5.3)$$

représente leur interaction coulombienne. L'opérateur \hat{H}_{el} est l'Hamiltonien électronique associé à une géométrie nucléaire fixée, le même Hamiltonien électronique que celui rencontré au chapitre précédent, soit

$$\hat{H}_{el}(\vec{R}_\alpha) \equiv \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ne}(\vec{r}_i) \right\} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5.4)$$

avec

$$V_{ne}(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{(4\pi\epsilon_o) |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (5.5)$$

C'est cet Hamiltonien électronique défini à une configuration nucléaire fixée que l'on remplacerait par la somme d'Hamiltoniens monoélectroniques effectifs \hat{h} , dans un modèle des électrons indépendants. On reviendra à ce point plus tard.

5.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

On prendra soin de noter que, à cause de la dépendance de V_{ne} sur \vec{R}_α , l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{el} dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Il ne commute donc pas avec l'opérateur \hat{T}_N , et comme ces deux opérateurs apparaissent dans l'Hamiltonien moléculaire \hat{H} , les mouvements électroniques et nucléaires **ne sont pas séparables**, c'est-à-dire que, rigoureusement, on ne peut pas écrire la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde séparées, l'une pour les noyaux, l'autre pour les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer propose cependant une telle forme de produit pour la fonction d'onde totale. Dans cette approximation, on écrit

$$\Psi_{tot}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \simeq \zeta(\vec{R}_\alpha) \cdot \psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha) \quad (5.6)$$

la fonction $\psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)$ étant une fonction propre de $\hat{H}_{el}(\vec{R}_\alpha)$, (avec valeur propre $E_{el}(\vec{R}_\alpha)$) ; et de ce fait, elle dépend paramétriquement de \vec{R}_α , tout comme elle dépend de la valeur de bien d'autres paramètres : la charge e , le numéro de charge Z_α des noyaux, la constante de Planck \hbar , etc. On souligne cependant cette dépendance paramétrique de $\psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)$ sur \vec{R}_α , car sa présence fait que (5.6) ne représente pas une séparation de variables authentique, comme on l'avait apprise auparavant. On dit que (5.6) représente une *séparation adiabatique* entre les électrons et les noyaux. Si l'on laisse agir l'Hamiltonien total \hat{H} sur cette expression de $\Psi_{tot}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$, alors on obtient l'expression suivante de l'équation de Schrödinger

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_{tot} &\simeq \zeta(\vec{R}_\alpha) \cdot [\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)] + [(\hat{T}_N + V_{nn})\zeta(\vec{R}_\alpha)] \cdot \psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha) \\ &+ [\hat{T}_N\psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)] \zeta(\vec{R}_\alpha) + \sum_{\alpha=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{M_\alpha} \right) \vec{\nabla}_\alpha \psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha) \cdot \vec{\nabla}_\alpha \zeta(\vec{R}_\alpha) \\ &= E\zeta(\vec{R}_\alpha) \cdot \psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Si l'on considère que $\psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)$ ne dépend que faiblement des coordonnées nucléaires \vec{R}_α , alors les termes $[\hat{T}_N\psi]\zeta$ et $(1/M_\alpha)\vec{\nabla}_\alpha\psi \cdot \vec{\nabla}_\alpha\zeta$ dans (5.7), termes dits *couplages non-adiabatiques*, peuvent être négligés vis-à-vis des termes restants ; en particulier ces couplages non-adiabatiques sont généralement bien plus faibles que le terme $\hat{H}_{el}\psi \equiv E_{el}\psi$, dû au fait que $M_\alpha \gg m_e$. Sans ces termes de couplage non-adiabatique, (5.7) se réduit à

$$([\hat{T}_N + V_{nn}(\vec{R}_\alpha) + E_{el}(\vec{R}_\alpha)] \zeta(\vec{R}_\alpha)) \cdot \psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha) \simeq E\zeta(\vec{R}_\alpha) \cdot \psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha), \quad (5.8)$$

ou, simplement

$$\left[\hat{T}_N + V_{nn}(\vec{R}_\alpha) + E_{el}(\vec{R}_\alpha) \right] \zeta(\vec{R}_\alpha) \simeq E \zeta(\vec{R}_\alpha), \quad (5.9)$$

qui représente une équation aux valeurs propres pour $\zeta(\vec{R}_\alpha)$. Cette équation a la forme d'une équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire, avec un potentiel effectif

$$U(\vec{R}_\alpha) = V_{nn}(\vec{R}_\alpha) + E_{el}(\vec{R}_\alpha). \quad (5.10)$$

La fonction $\zeta(\vec{R}_\alpha)$ est appelée **fonction d'onde nucléaire** ; elle décrit les vibrations et les rotations de la molécule *dans un état électronique donné*. En effet, pour chaque état propre $\psi_I(\vec{r}_i \mid \vec{R}_\alpha)$ de l'Hamiltonien électronique, \hat{H}_{el} , le potentiel gouvernant ces mouvements, (5.10), dépend de la valeur propre associée $E_{el}^I(\vec{R}_\alpha)$, et les mouvements nucléaires, donc les états vibrationnels et rotationnels, diffèrent d'un état électronique à un autre. On appelle les différentes fonctions $U_I(\vec{R}_\alpha)$, définies par (5.10), **courbes ou surfaces d'énergie potentielle**.

En résumé, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on écrit la fonction d'onde totale sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique avec une fonction d'onde nucléaire. La fonction d'onde électronique dépend paramétriquement de la géométrie nucléaire et est une fonction propre de l'Hamiltonien électronique. La somme de la valeur propre associée (l'énergie électronique) et du potentiel de répulsion coulombienne V_{nn} définit un potentiel effectif qui gouverne les mouvements nucléaires. Ceux ci varient donc d'un état électronique à un autre.

5.2 Orbitales moléculaires : généralités

5.2.1 Modèle des électrons indépendants

Dans le modèle des électrons indépendants, l'Hamiltonien $\hat{H}_{el}(\vec{R}_\alpha)$ est écrit approximativement comme une somme d'Hamiltoniens monoélectroniques effectifs

$$\hat{H}_{el}(\vec{R}_\alpha) \simeq \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(i; \vec{R}_\alpha) \quad (5.11)$$

qui dépendent de la géométrie nucléaire. Les orbitales moléculaires (OM) sont des fonctions propres de $\hat{h}(i; \vec{R}_\alpha)$

$$\hat{h}(i; \vec{R}_\alpha) \varphi_k(i; \vec{R}_\alpha) = \epsilon_k(\vec{R}_\alpha) \varphi_k(i; \vec{R}_\alpha). \quad (5.12)$$

Leur forme dépend donc fortement du modèle spécifique au sein duquel on construit \hat{h} . Dans le modèle des électrons indépendants le plus exact, \hat{h} est l'opérateur de Fock

$$\hat{h} \equiv \hat{F}[\{\varphi_k\}; \vec{R}_\alpha] = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla^2 + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}_\alpha) + \sum_{j \neq i} [\hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i)] \quad (5.13)$$

où les opérateurs de Coulomb et d'échange \hat{J}_j , \hat{K}_j ont été définis auparavant, (eqs.(4.12), (4.33)). L'équation (5.12) représente alors l'équation de Hartree-Fock, (4.35). Sa résolution par des approximations successives définit les OM au niveau SCF-HF.

Il est à noter que, dans le cas des molécules, même si elle est poussée à la limite de Hartree-Fock (où l'équation (5.12) est résolue exactement) cette description en termes d'orbitales, qui fait appel nécessairement à une hypothèse d'électrons indépendants, peut devenir inadéquate dans des régions de l'espace de configurations nucléaires proches des limites dissociatives. Néanmoins, pour des fins pédagogiques du cours, on continuera à considérer la structure électronique des molécules dans un tel modèle orbitalaire.

5.2.2 Symétrie moléculaire

Exemple des molécules linéaires

Toute molécule diatomique, et plus généralement, toute molécule linéaire possède une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire, qui est un axe de rotation d'ordre

infini. Ceci implique que les propriétés de cette molécule sont invariantes par rapport à une rotation d'un angle quelconque autour de cet axe. En utilisant les coordonnées sphériques définies à la figure 5.1, on trouve que V_{eff} ainsi que V_{ne} , le potentiel d'attraction coulombienne électron-noyau, ne dépendent que de r et de θ .

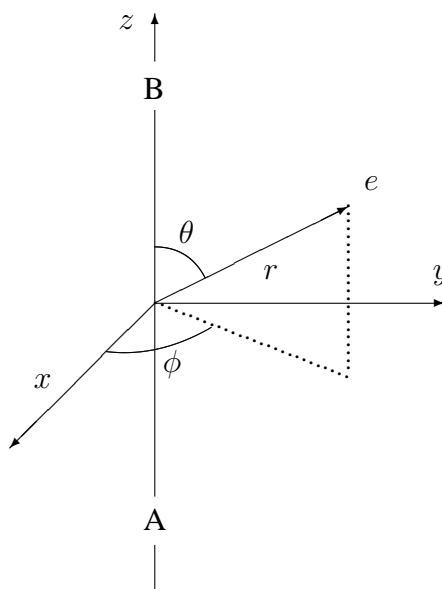


FIG. 5.1 – Définition des coordonnées sphériques pour un électron dans une molécule diatomique

Par conséquent, on trouve que l'opérateur de moment cinétique \hat{l}_z individuel de tout électron commute avec \hat{h} ,

$$[\hat{l}_z, \hat{h}] = 0. \quad (5.14)$$

et les orbitales moléculaires peuvent être construites comme fonctions propres communes de \hat{l}_z et de \hat{h} . En l'absence de d'autres éléments de symétrie, \hat{l}_z et \hat{h} forment donc un ECOC pour chaque électron.

En plus, l'Hamiltonien mono-électronique effectif \hat{h} ne dépend de l'angle φ que par l'intermédiaire de l'opérateur $\partial^2/\partial\varphi^2 \propto l_z^2$. Ses valeurs propres, c'est-à-dire les énergies orbitales ϵ_i , ne dépendent donc du nombre quantique magnétique m qu'à travers m^2 , c'est-

à-dire à travers $|m|$; tout niveau caractérisé par une valeur λ de $|m|$ non nulle est donc doublement dégénéré, car l'on trouve toujours deux orbitales qui y sont associées, l'une avec $m = +\lambda$, l'autre avec $m = -\lambda$. On nomme les orbitales de la molécule, selon la valeur de $|m|$, par une lettre grecque minuscule en utilisant la convention définie au tableau 5.1.

valeur de $ m $	type d'orbitale
0	σ
1	π
2	δ
3	φ
>3	ordre alphabétique

TAB. 5.1 – Convention de nomenclature des orbitales d'une molécule linéaire

Molécules linéaires centrosymétriques

Dans le cas des molécules centrosymétriques, telles les molécules diatomiques homonucléaires A_2 , des triatomiques XAX , etc., un nouvel élément de symétrie apparaît, soit l'inversion par rapport au centre de la molécule. L'existence de cette symétrie s'exprime par la relation de commutation suivante

$$[\hat{I}, \hat{h}] = 0$$

où l'opérateur hermitien \hat{I} est défini par

$$\hat{I}f(x, y, z) = f(-x, -y, -z).$$

Cet opérateur s'ajoute donc à \hat{l}_z et \hat{h} pour compléter l'ECOC d'un électron d'une telle molécule.

À la caractérisation précédente des OM en termes des valeurs propres de \hat{l}_z , la symétrie d'inversion ajoute la classification des orbitales selon leur comportement vis-à-vis de \hat{I} . Les orbitales peuvent être paires, c.à.d. de valeur propre $+1$ par rapport à \hat{I} ; on dit encore qu'elle est de caractère g , pour *gerade* \equiv paire en allemand. Elles peuvent être impaires, c.à.d. de valeur propre -1 par rapport à \hat{I} ; on dit alors qu'elle est de caractère u , pour *ungerade* \equiv impaire en allemand. On est donc amené à parler d'orbitales σ_g , σ_u , π_g , π_u , etc. . .

Molécules polyatomiques

De façon plus générale, la classification des orbitales d'une molécule quelconque utilise les concepts de la théorie des groupes de symétrie¹. Chaque molécule peut être classée en terme de la symétrie que sa géométrie d'équilibre présente : par exemple, H_2O est de symétrie C_{2v} , CH_4 de symétrie T_d . Chaque opération de symétrie du groupe est décrite par un opérateur qui commute avec \hat{h} . Mis ensemble, ces opérateurs constituent avec \hat{h} un ECOC d'un électron de la molécule.

Une fonction est dite **adaptée à la symétrie** de la molécule si elle est une fonction propre commune aux différents opérateurs de symétrie du groupe. En fait, selon la théorie des groupes, pour un groupe de symétrie donné, il existe un petit nombre de 'patrons' de comportement possibles de fonctions par rapport à ces opérateurs. Ces 'patrons' correspondent à des combinaisons uniques de valeurs propres des opérateurs de symétrie et définissent des classes appelées **représentations irréductibles** du groupe. Les orbitales moléculaires sont fonctions propres de \hat{h} et les opérateurs du groupe de symétrie moléculaire. Elles sont donc classées et identifiées en termes de ces représentations irréductibles de la théorie des groupes.

L'utilisation systématique de la symétrie va au-delà de la classification des OM. Elle facilite aussi grandement la construction des OM par la méthode LCAO détaillée dans les sections à suivre.

¹La théorie des groupes de symétrie fait l'objet d'un cours séparé, au niveau des études supérieures.

5.3 Méthode LCAO

L'équation de Schrödinger indépendante du temps peut être résolue exactement dans un cas moléculaire simple, celui de l'ion moléculaire H_2^+ dans une géométrie nucléaire fixée correspondant à une valeur donnée de la distance internucléaire R . L'exposé de ces solutions exactes présente peu d'intérêt dans la mesure où ni ces solutions elles-mêmes, ni leur mode de construction exacte ne sont généralisables à des systèmes plus complexes.

Il suffit de mentionner que l'étude des solutions exactes pour H_2^+ montre que ses orbitales moléculaires tendent tous asymptotiquement, (c.à d. dans la limite $R \rightarrow \infty$), vers des combinaisons linéaires simples d'orbitales atomiques. En fait, ces combinaisons linéaires continuent à bien représenter, dans une très bonne approximation, les orbitales de ce système à un électron à tout $R \neq 0$. Toute approche théorique dans laquelle on exprime les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques est désignée par le vocable général de méthode LCAO (pour Linear Combination of Atomic Orbitals), et constitue l'approche la plus couramment utilisée dans des calculs de chimie quantique.

Formellement, l'approche est basée sur le fait que les orbitales atomiques (OA) de chaque atome forment une base complète, puisqu'elles sont fonctions propres d'un opérateur hermitien, l'Hamiltonien effectif \hat{h}_{at} atomique. L'ensemble des OA de tous les atomes constituant une molécule forme une base (monoélectronique) plus que complète, et on peut donc développer les orbitales moléculaires recherchées sur cette base, c.à d. les écrire sous la forme

$$\psi = \sum_{i,a} c_{i,a} \varphi_{i,a} \quad (5.15)$$

la somme couvrant toutes les OA (indice i) de chaque atome, et ceci pour tous les atomes (indice a). En pratique, on limite la somme à un nombre fini d'OA, et déterminer les coefficients $c_{i,a}$ de ce développement est un problème d'algèbre linéaire (calculs matriciels), même quand \hat{h} est pris sous sa forme la plus complète, soit l'opérateur de Fock de l'équation (5.13)

5.3.1 Cas école : combinaisons linéaires de 2 OA

Pour exposer simplement le principe de la méthode LCAO, nous considérerons d'abord la combinaison linéaire de 2 orbitales atomiques (OA) φ_a , φ_b pour former une OM d'une molécule diatomique AB par exemple :

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b \quad (5.16)$$

les OA φ_a et φ_b sont des orbitales atomiques centrées sur le noyau A et B , respectivement, et sont supposées connues. Les coefficients c_a et c_b sont les inconnues du problème, et les trouver revient à déterminer ψ . Pour obtenir des équations déterminant c_a et c_b , substituons le développement (5.16) dans l'équation aux valeurs propres pour \hat{h} , (5.12).

$$\hat{h}(c_a\varphi_a + c_b\varphi_b) = c_a\hat{h}\varphi_a + c_b\hat{h}\varphi_b = E(c_a\varphi_a + c_b\varphi_b)$$

Projetons ensuite ceci sur chacune des OA de base φ_a et φ_b . Il vient

– après projection sur φ_a :

$$c_a H_{aa} + c_b H_{ab} = E c_a + E c_b S_{ab} \quad (5.17)$$

– après projection sur φ_b :

$$c_a H_{ba} + c_b H_{bb} = E c_a S_{ba} + E c_b \quad (5.18)$$

où l'on a défini :

$$H_{aa} \equiv \int \varphi_a^* \hat{h} \varphi_a dV = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_a \rangle, \quad H_{bb} \equiv \langle \varphi_b | \hat{h} | \varphi_b \rangle, \quad (5.19)$$

$$H_{ab} \equiv \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_b \rangle = \langle \varphi_b | \hat{h} | \varphi_a \rangle^*, \quad (5.20)$$

et

$$S_{ab} \equiv \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = S_{ba}^*. \quad (5.21)$$

Notons que l'intégrale S_{ab} n'est pas nulle : deux orbitales atomiques centrées sur des noyaux différents ne sont pas orthogonales. Cette intégrale s'appelle le recouvrement des orbitales φ_a et φ_b . Les intégrales H_{aa} , H_{bb} et S_{ab} sont généralement de valeur complexe et ne dépendent que des fonctions connues φ_a et φ_b . Ce sont donc des quantités que l'on peut considérer comme connues. Elles dépendent bien entendu de R .

On supposera dans tout ce qui suit que les OA de base ont été choisies réelles. Dans ce cas, on a

$$H_{ba} = H_{ab}$$

et

$$S_{ba} = S_{ab},$$

et les deux équations (5.17) et (5.18) deviennent

$$\begin{aligned}c_a(H_{aa} - \epsilon) + c_b(H_{ab} - \epsilon S_{ab}) &= 0, \\c_a(H_{ab} - \epsilon S_{ab}) + c_b(H_{bb} - \epsilon) &= 0.\end{aligned}\tag{5.22}$$

Elles forment un système d'équations linéaires pour les deux inconnues c_a et c_b . On peut écrire ce système sous la forme

$$\begin{pmatrix} (H_{aa} - \epsilon) & (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) \\ (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) & (H_{bb} - \epsilon) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

On voit alors que pour qu'un vecteur solution non triviale

$$\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

puisse exister, il faut que la matrice

$$\begin{pmatrix} (H_{aa} - \epsilon) & (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) \\ (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) & (H_{bb} - \epsilon) \end{pmatrix}$$

soit **non-inversible**. Son déterminant doit donc être nul. Le système d'équations (5.22) ne possède donc de solutions non- triviales que si et seulement si

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - \epsilon) & (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) \\ (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) & (H_{bb} - \epsilon) \end{vmatrix} = 0.\tag{5.23}$$

Cette condition, appelée **équation séculaire**, représente une équation algébrique du second ordre pour l'énergie ϵ , qui elle aussi, était inconnue. Elle possède deux solutions, ϵ_+ et ϵ_- , et l'on ne peut obtenir que deux orbitales moléculaires avec une combinaison linéaire de la forme limitée de (5.16). La forme de ces deux orbitales s'obtient une fois que les coefficients c_a et c_b sont tirés du système (5.22), avec $\epsilon = \epsilon_{\pm}$.

5.3.2 Propriétés qualitatives des solutions

Estimation des intégrales

Pour des fins d'analyse qualitative de cette section, il est commode d'admettre les hypothèses suivantes concernant les intégrales H_{aa} , H_{bb} , H_{ab} et S_{ab} :

- Intégrales du type H_{aa} : Dans une première approximation, on peut admettre que²

$$H_{aa} \simeq \epsilon_a^0, \quad (5.24)$$

$$H_{bb} \simeq \epsilon_b^0, \quad (5.25)$$

où ϵ_a^0 est l'énergie de l'orbitale φ_a dans l'atome A, ϵ_b^0 celle de l'orbitale φ_b dans l'atome B. Ce sont des quantités négatives.

- Intégrale H_{ab} : On a estimé que cette intégrale peut s'écrire soit sous la forme

$$H_{ab} \simeq (\epsilon_b^0 + v_a)S_{ab}, \quad (5.26)$$

ou sous la forme

$$H_{ab} \simeq (\epsilon_a^0 + v_b)S_{ab}, \quad (5.27)$$

où $v_{a(b)}$ est, grosso-modo, l'énergie d'attraction moyenne ressenti, de la part du noyau A(B), par un électron localisé dans le voisinage de ce noyau, et décrit par l'orbitale atomique $\varphi_{a(b)}$.

- Intégrale de recouvrement S_{ab} : La valeur absolue de cette intégrale est toujours inférieure à 1 ; S_{ab} peut être positive ou négative et dépend de la nature des deux orbitales impliquées, ainsi que de leur orientation relative. La figure 5.2 illustre quelques cas typiques.

²En écrivant

$$\hat{h} = \hat{h}_a + V_{eb} = \hat{h}_b + V_{ea}$$

où $V_{ea(b)}$ décrit l'interaction de Coulomb électron-noyau A(B), et $\hat{h}_{a(b)}$ est pratiquement l'Hamiltonien atomique de A(B), on a

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{a(b)} | \hat{h} | \varphi_{a(b)} \rangle &= \langle \varphi_{a(b)} | \hat{h}_{a(b)} | \varphi_{a(b)} \rangle + \langle \varphi_{a(b)} | V_{eb(a)} | \varphi_{a(b)} \rangle \\ &\simeq \epsilon_{a(b)}^0 - \langle \varphi_{a(b)} | \frac{Z_{b(a)} e^2}{R_{eb(a)}} | \varphi_{a(b)} \rangle \end{aligned}$$

Le dernier terme dans ceci décrit un écrantage de la charge du noyau B(A) produit par un électron localisé près de A(B) dans l'orbitale atomique $\varphi_{a(b)}$. Comme dans la résolution des équations de Hartree-Fock pour un système à plusieurs électrons, cet écrantage est déjà tenu compte via V_{eff} , on ignorera ce terme ici, obtenant (5.24) et (5.25). D'autre part, on a aussi

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_b \rangle &= \langle \varphi_a | \hat{h}_b | \varphi_b \rangle + \langle \varphi_a | V_{ea} | \varphi_b \rangle \\ &\simeq (\epsilon_b^0 + \langle \varphi_a | V_{ea} | \varphi_a \rangle) \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \\ &\simeq (\epsilon_b^0 + \langle \varphi_a | V_{ea} | \varphi_a \rangle) S_{ab} \end{aligned}$$

ce qui donne (5.26) et (5.27).

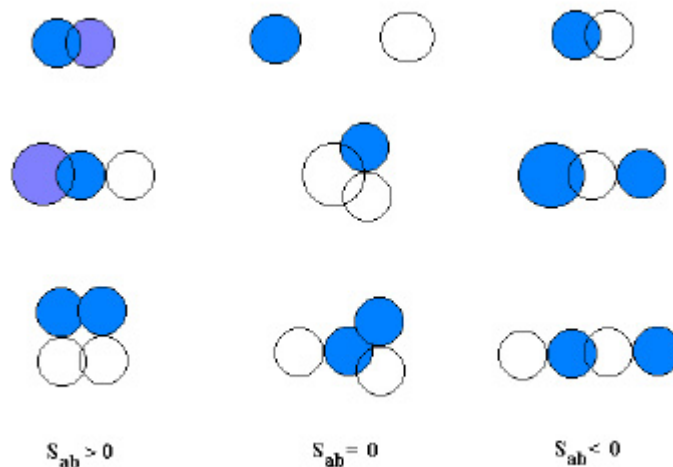


FIG. 5.2 – Illustration de la dépendance de S_{ab} sur la nature et l'orientation relative des deux orbitales impliquées

Molécules homonucléaires

Dans ce cas, on a $H_{aa} = H_{bb}$ ($\epsilon_a^0 = \epsilon_b^0$) par symétrie.

1. Énergies orbitales

L'équation séculaire donne

$$\epsilon_+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad (5.28)$$

$$\epsilon_- = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}. \quad (5.29)$$

Si l'on suppose que $|S_{ab}| \ll 1$, ce qui est souvent valide, on peut développer ϵ_{\pm} en série de puissance de S_{ab} , par exemple :

$$\epsilon_+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \simeq \frac{\epsilon_a^0 + (\epsilon_a^0 + v_b)S_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \epsilon_a^0 + \frac{v_b S_{ab}}{1 + S_{ab}} \\
 &\simeq \epsilon_a^0 + v_b S_{ab}(1 - S_{ab})
 \end{aligned}$$

pour obtenir

$$\begin{aligned}
 \epsilon_+ &\simeq \epsilon_a^0 + v_b S_{ab} - v_b S_{ab}^2, \\
 \epsilon_- &\simeq \epsilon_a^0 - v_b S_{ab} - v_b S_{ab}^2,
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

ou encore

$$\begin{aligned}
 \epsilon_+ - \epsilon_a^0 &\simeq v_b S_{ab}(1 - S_{ab}^2), \\
 \epsilon_- - \epsilon_a^0 &\simeq -v_b S_{ab}(1 + S_{ab}^2),
 \end{aligned} \tag{5.31}$$

Des deux racines de l'équation séculaire, il y a toujours une qui est inférieure à ϵ_a^0 , et une supérieure à cette valeur de référence. Lequel des 2 niveaux ϵ_{\pm} est plus bas que le niveau atomique ϵ_a^0 , cela dépend du signe de l'intégrale de recouvrement S_{ab} , mais un examen attentif de (5.31) nous convainc facilement que, quel que soit le signe de S_{ab} , la différence d'énergie entre le niveau moléculaire le plus haut (ce qui définit une orbitale antiliante) et le niveau atomique est supérieure à celle entre le niveau moléculaire le plus bas (correspondant à une orbitale liante) et le niveau atomique :

$$\epsilon_{antiliant} - \epsilon_a^0 > \epsilon_a^0 - \epsilon_{liant}$$

Pour fixer les idées, on considérera $S_{ab} > 0$ dans ce qui suit. Dans ce cas

$$\epsilon_+ < \epsilon_a^0 < \epsilon_-.$$

2. Orbitales moléculaires

Correspondant à ϵ_+ , (5.28), on obtient, du système (5.22)

$$\boxed{c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}}, \tag{5.32}$$

la dernière égalité provenant de la condition de normalisation

$$c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1.$$

Avec $S_{ab} > 0$, l'orbitale correspondante

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}(\varphi_a + \varphi_b),$$

a une énergie inférieure au niveau atomique de référence, et n'a aucun noeud entre les deux noyaux A, B . Elle est dite liante.

De même, pour ϵ_- , on obtient

$$c_a = -c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}.$$

(5.33)

l'orbitale correspondante

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}(\varphi_a - \varphi_b)$$

a une énergie supérieure au niveau atomique de référence, et n'a un noeud entre les deux noyaux A, B (changement de phase entre φ_a et φ_b , entre lesquels S_{ab} est positive, c.à.d. qu'intrinsèquement, il n'y a pas de changement de signe quand l'on passe d'une OA à l'autre). Elle est dite antiliante.

Molécules hétéronucléaires

Considérons maintenant le cas où les deux orbitales sont très distantes en énergie. Pour fixer les idées, on prendrait ici le cas spécifique ($\epsilon_a^0 < \epsilon_b^0$).

1. Énergies orbitales

Écrivons explicitement l'équation séculaire, (5.23), sous forme développée, utilisant (5.24)

$$(1 - S_{ab}^2)\epsilon^2 + (2H_{ab}S_{ab} - \epsilon_a^0 - \epsilon_b^0)\epsilon + (\epsilon_a^0\epsilon_b^0 - H_{ab}^2) = 0 \quad (5.34)$$

Le discriminant de cette équation quadratique peut s'écrire

$$\Delta = (\epsilon_a^0 - \epsilon_b^0)^2 \left[1 + 4 \frac{(H_{ab} - \epsilon_a^0 S_{ab})(H_{ab} - \epsilon_b^0 S_{ab})}{(\epsilon_a^0 - \epsilon_b^0)^2} \right]. \quad (5.35)$$

Or, d'après (5.26) et (5.27), $(H_{ab} - \epsilon_a^0 S_{ab}) \simeq v_b S_{ab}$, $(H_{ab} - \epsilon_b^0 S_{ab}) \simeq v_a S_{ab}$, de sorte que le second terme entre accolades dans cette expression de Δ est du second ordre en S_{ab} . On peut donc écrire

$$\sqrt{\Delta} \simeq (\epsilon_b^0 - \epsilon_a^0) \left[1 + 2 \frac{(H_{ab} - \epsilon_a^0 S_{ab})(H_{ab} - \epsilon_b^0 S_{ab})}{(\epsilon_a^0 - \epsilon_b^0)^2} \right], \quad (5.36)$$

à cet ordre. On obtient alors, au second ordre en S_{ab}

$$\epsilon_- = \frac{-(2H_{ab}S_{ab} - \epsilon_a^0 - \epsilon_b^0) - \sqrt{\Delta}}{2(1 - S_{ab}^2)} \simeq \epsilon_a^0 - \frac{(v_b S_{ab})^2}{(\epsilon_b^0 - \epsilon_a^0)} < \epsilon_a^0, \quad (5.37)$$

et

$$\epsilon_+ = \frac{-(2H_{ab}S_{ab} - \epsilon_a^0 - \epsilon_b^0) + \sqrt{\Delta}}{2(1 - S_{ab}^2)} \simeq \epsilon_b^0 + \frac{(v_a S_{ab})^2}{(\epsilon_b^0 - \epsilon_a^0)} > \epsilon_b^0. \quad (5.38)$$

On voit donc que $\epsilon_- < \epsilon_+$, c'est-à-dire que ϵ_- est le niveau orbitalaire le plus bas. Ce niveau moléculaire le plus bas, ϵ_- , est plus profond que le plus bas des deux niveaux atomiques. Un électron occupant ce niveau stabilisera donc la molécule. Par contre, le niveau moléculaire ϵ_+ est supérieur au niveau atomique le plus élevé, et un électron occupant ϵ_+ déstabilisera la molécule. Finalement on remarque que l'écart entre le niveau moléculaire ϵ_- et le niveau atomique le plus bas ϵ_a^0 est d'autant plus faible que les deux niveaux atomiques de départ sont plus éloignés.

2. Orbitales moléculaires

Correspondant à ϵ_- , (5.37), on a

$$\frac{c_b}{c_a} \simeq - \frac{\frac{(v_b S_{ab})^2}{(\epsilon_b^0 - \epsilon_a^0)}}{H_{ab} - (\epsilon_a^0 - \frac{(v_b S_{ab})^2}{(\epsilon_b^0 - \epsilon_a^0)}) S_{ab}}, \quad (5.39)$$

Posant

$$t = \frac{v_b S_{ab}}{(\epsilon_a^0 - \epsilon_b^0)},$$

et nous rappelant que $(H_{ab} - \epsilon_a^0 S_{ab}) \simeq v_b S_{ab}$, nous pouvons ré-écrire (5.39) sous la forme

$$\frac{c_b}{c_a} \simeq -\frac{t}{1 - t S_{ab}} \simeq -t, \quad (5.40)$$

qui, avec la condition de normalisation

$$c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1,$$

donne

$$c_a \simeq \left[\frac{1}{1 + t^2 - 2t S_{ab}} \right]^{1/2} \simeq 1 + t S_{ab} - \frac{1}{2} t^2, \quad (5.41)$$

$$c_b = -t c_a \simeq -t, \quad (5.42)$$

au second ordre en S_{ab} (t en est du premier ordre).

On a donc, pour l'orbitale moléculaire de plus basse énergie (énergie orbitale ϵ_-)

$$\psi_1 = \left(1 + t S_{ab} - \frac{1}{2} t^2\right) \varphi_a - t \varphi_b. \quad (5.43)$$

Un calcul analogue commençant avec la substitution $\epsilon = \epsilon_+$ dans le système (5.22), donne

$$\psi_2 = r \varphi_a + \left(1 - r S_{ab} - \frac{1}{2} r^2\right) \varphi_b. \quad (5.44)$$

où

$$r \equiv \frac{v_a S_{ab}}{(\epsilon_b^0 - \epsilon_a^0)}.$$

Dans ψ_1 , on a $|c_a| > |c_b|$, et l'orbitale φ_a , dont l'énergie est la plus proche de ϵ_- , domine l'orbitale atomique φ_b ; de même, dans ψ_2 , $|c_b| > |c_a|$, et l'orbitale atomique φ_b domine l'orbitale φ_a . Dans le cas limite $\epsilon_a^0 \ll \epsilon_b^0$, ϵ_- est virtuellement confondue avec ϵ_a^0 et $\psi_1 \simeq \varphi_a$, tandis que $\psi_2 \simeq \varphi_b$, avec $\epsilon_+ \simeq \epsilon_b^0$.

5.3.3 Généralisation : règles du développement LCAO

Les considérations et observations précédentes ne se limitent pas à un développement LCAO limité à deux termes, comme celui de (5.16). Elles se généralisent facilement au cas d'un développement général sur une base de \mathcal{N} AO, tel que donné à l'équation (5.15), que nous reprendrons ici sous la forme

$$\psi = \sum_{\kappa} c_{\kappa} \varphi_{\kappa} \quad (5.45)$$

où, pour simplifier l'écriture des équations, κ tiendra pour les deux indices i, a de (5.15) combinées. Procédant comme dans le cas d'un développement sur deux OA, on substitue (5.45) dans (5.12) et projète l'équation résultante sur chacune des OA de base, φ_{κ} . On obtient alors un système d'équations linéaires pour les coefficients c_{κ} :

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa'} c_{\kappa'} (H_{\kappa'1} - \epsilon S_{\kappa'1}) &= 0, \\ \sum_{\kappa'} c_{\kappa'} (H_{\kappa'2} - \epsilon S_{\kappa'2}) &= 0, \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \sum_{\kappa'} c_{\kappa'} (H_{\kappa'\mathcal{N}} - \epsilon S_{\kappa'\mathcal{N}}) &= 0 \end{aligned} \quad (5.46)$$

où les intégrales (éléments de matrice) $H_{\kappa'\kappa}$ et $S_{\kappa'\kappa}$ sont bien entendu définies par

$$H_{\kappa'\kappa} \equiv \langle \varphi_{\kappa'} | \hat{h} | \varphi_{\kappa} \rangle = H_{\kappa\kappa'}^* \quad (5.47)$$

$$S_{\kappa'\kappa} \equiv \langle \varphi_{\kappa'} | \varphi_{\kappa} \rangle = S_{\kappa\kappa'}^*. \quad (5.48)$$

On peut écrire le système d'équations (5.46) sous la forme matricielle

$$\begin{pmatrix} (H_{11} - \epsilon) & (H_{12} - \epsilon S_{12}) & (H_{13} - \epsilon S_{13}) & \cdots & (H_{1N} - \epsilon S_{1N}) \\ (H_{21} - \epsilon S_{21}) & (H_{22} - \epsilon) & (H_{23} - \epsilon S_{23}) & \cdots & (H_{2N} - \epsilon S_{2N}) \\ (H_{31} - \epsilon S_{31}) & (H_{32} - \epsilon S_{32}) & (H_{33} - \epsilon) & \cdots & (H_{3N} - \epsilon S_{3N}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (H_{N1} - \epsilon S_{N1}) & (H_{N2} - \epsilon S_{N2}) & (H_{N3} - \epsilon S_{N3}) & \cdots & (H_{NN} - \epsilon) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

d'où l'on voit que le système ne peut posséder de solutions non triviales que si l'équation séculaire

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - \epsilon) & (H_{12} - \epsilon S_{12}) & (H_{13} - \epsilon S_{13}) & \cdots & (H_{1N} - \epsilon S_{1N}) \\ (H_{21} - \epsilon S_{21}) & (H_{22} - \epsilon) & (H_{23} - \epsilon S_{23}) & \cdots & (H_{2N} - \epsilon S_{2N}) \\ (H_{31} - \epsilon S_{31}) & (H_{32} - \epsilon S_{32}) & (H_{33} - \epsilon) & \cdots & (H_{3N} - \epsilon S_{3N}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (H_{N1} - \epsilon S_{N1}) & (H_{N2} - \epsilon S_{N2}) & (H_{N3} - \epsilon S_{N3}) & \cdots & (H_{NN} - \epsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.49)$$

est satisfaite. C'est une équation algébrique de degré N en ϵ , dont les N racines réelles donnent l'énergie de N orbitales moléculaires. On voit donc que la combinaison linéaire de N OA donne nécessairement N OM. C'est une des règles que l'on doit respecter dans tout développement LCAO.

De la structure mathématique des équations matricielles que l'on vient d'obtenir pour ce cas général, se dégagent un nombre de règles simples gouvernant tout développement LCAO :

1. Le mélange de n orbitales atomiques donne n orbitales moléculaires.
2. Deux orbitales atomiques φ_κ et $\varphi_{\kappa'}$ ne se combinent (ne se mélangent) de façon appréciable que si
 - (a) elles se recouvrent bien (dépendance sur les facteurs $S_{\kappa',\kappa}$ et $H_{\kappa',\kappa} \propto S_{\kappa',\kappa}$)
 - (b) elles sont proches en énergie (comparaison entre les termes d'interaction $H_{\kappa',\kappa}$ et les énergies atomiques $H_{\kappa,\kappa}$)

Plus ces deux facteurs sont importants, mieux se ferait le mélange

3. La symétrie du système peut éventuellement imposer certaines formes de combinaisons linéaires des orbitales atomiques ; ces combinaisons linéaires sont dites adaptées à la symétrie. Par exemple, dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire comme H_2^+ , tous les orbitales σ_g , σ_u , etc, décrites précédemment sont adaptées à la symétrie de cette molécule.
4. Le nombre de noeuds dans une OM augmente avec l'énergie orbitalaire.

5.4 Études de molécules spécifiques

5.4.1 H_2^+ et molécules diatomiques A_2

À l'état fondamental, l'électron unique de H_2^+ occupe une OM qui devrait se corréler asymptotiquement à l'orbitale atomique $1s$ d'un atome d'hydrogène isolé (infiniment éloigné d'un proton nu). On s'attend donc à ce que cette OM soit assez bien décrite par la combinaison linéaire de deux orbitales $1s$ centrées chacune sur un noyau. Ceci correspond à poser $\varphi_{a(b)} = 1s_{a(b)}$ dans (5.16). On obtient alors ce qui est appelé la description de H_2^+ en base minimale. Dans ce cas, les intégrales $H_{aa}, H_{ab}, S_{ab} > 0$ peuvent s'évaluer analytiquement. Les figures 5.3, 5.4 et 5.5 montre le comportement de ces intégrales vues comme fonctions de la distance internucléaire R .

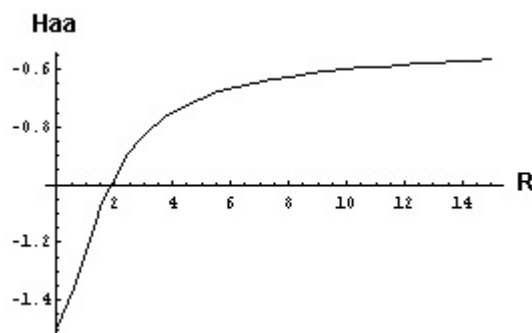


FIG. 5.3 – Intégrale H_{aa} (en u.a.) en fonction de R (u.a.) pour le schéma LCAO impliquant l'orbitale atomique $1s$ centrée sur l'une ou l'autre proton de H_2^+ .

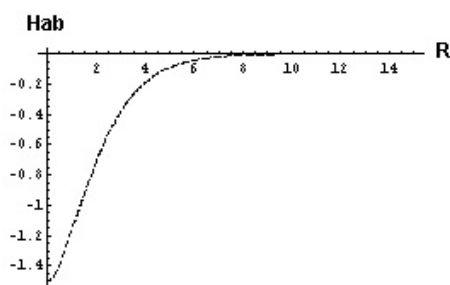


FIG. 5.4 – Intégrale H_{ab} (en u.a.) en fonction de R (u.a.) pour le schéma LCAO impliquant l'orbitale atomique $1s$ centrée sur l'une ou l'autre proton de H_2^+ .

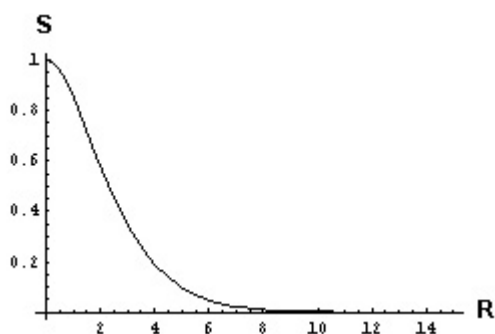


FIG. 5.5 – Intégrale de recouvrement S_{aa} (en u.a.) en fonction de R (u.a) pour le schéma LCAO impliquant l'orbitale atomique $1s$ centrée sur l'une ou l'autre proton de H_2^+ .

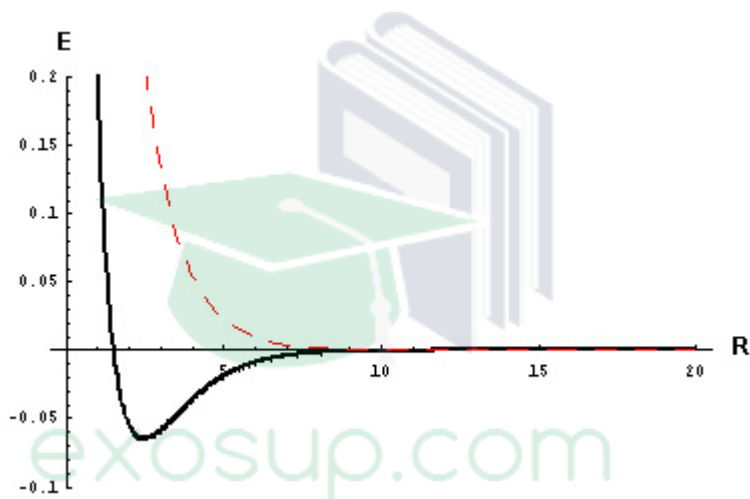


FIG. 5.6 – Fonctions d'énergie potentielle (en u.a.) U_+ , (trait plein), et U_- , (tirets), en fonction de R (u.a). Ces courbes d'énergie potentielle sont associées aux états $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ obtenus dans un traitement LCAO en base minimale de H_2^+ .

La figure 5.6 montre les courbes d'énergie potentielle pour les deux premiers états de H_2^+ , c.à d. le graphe des fonctions

$$U_+(R) = \epsilon_+(R) + \frac{e^2}{R} \quad (5.50)$$

$$U_-(R) = \epsilon_-(R) + \frac{e^2}{R} \quad (5.51)$$

où ϵ_{\pm} données par (5.28) et (5.29) sont les énergies purement électroniques des deux états

(orbitales) $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$, définis par

$$1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}(1s_a + 1s_b) \quad (5.52)$$

$$1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}(1s_a - 1s_b) \quad (5.53)$$

(on vérifiera le bien-fondé de l'appellation donnée de ces deux orbitales). L'orbitale $1\sigma_g$ est la première OM du type σ_g : elle est obtenue par une combinaison liante des OA $1s_a$ et $1s_b$. On la désigne encore $\sigma_g 1s$ pour cette raison. Pareillement, l'orbitale antiliante $1\sigma_u$ est aussi appelée $\sigma_u 1s$. La figure 5.7 montre une représentation photographique de l'orbitale $1\sigma_g$ accompagnée du profil de cette orbitale le long de l'axe internucléaire. Le caractère liant de l'orbitale est clairement ressorti sur ces images. De même, on peut clairement voir le caractère antiliant de l'orbitale $1\sigma_u$ représentée de la même façon dans la figure 5.8.

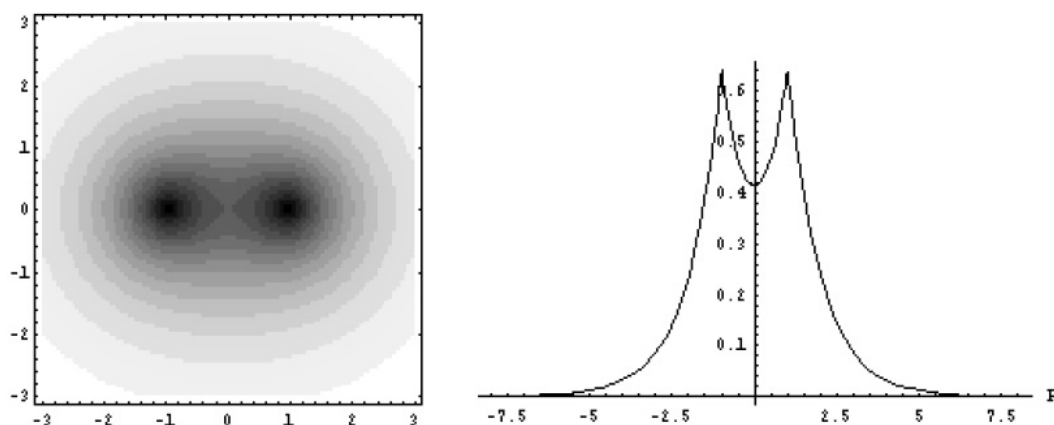


FIG. 5.7 – Représentation photographique de l'orbitale liante $1\sigma_g$ accompagnée de son profil le long de l'axe internucléaire.

Par le même procédé, si l'on partait de $\varphi_{a(b)} = 2s_{a(b)}$ dans (5.16), correspondant à la limite dissociative où l'atome d'hydrogène dissocié serait dans l'état $2s$, on aurait obtenu deux autres OM : l'une, $2\sigma_g$ ou $\sigma_g 2s$, est liante ; l'autre, $2\sigma_u$ ou $\sigma_u 2s$, est antiliante. La figure 5.9 montre l'orbitale liante $2\sigma_g$ sous forme photographique et sous forme tridimensionnelle, cette dernière servant à démontrer l'effet de la surface nodale inhérente dans $2s$ sur la distribution dans l'orbitale moléculaire. La troisième paire d'OM du type $\sigma_{g(u)}$ s'obtient

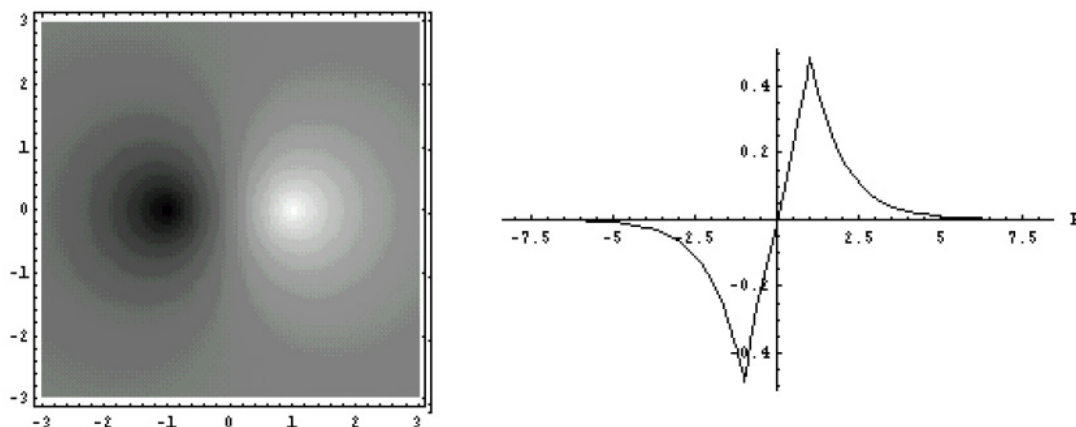


FIG. 5.8 – Représentation photographique de l'orbitale antiliante $1\sigma_u$ accompagnée de son profil le long de l'axe internucléaire.

par la combinaison linéaire des orbitales $2p_{z,a(b)}$ centrées sur les noyaux A et B . Dans ce cas, l'orbitale liante, montrée à la figure 5.10, est

$$3\sigma_g \propto (2p_{z,a} + 2p_{z,b})$$

tandis que la combinaison linéaire avec la même phase entre les deux $2p_{z,a(b)}$ est antiliante. Notons que la distinction $2s$ vs. $2p$ dans le cas de H_2^+ n'a pas beaucoup de sens. Ces orbitales atomiques ont en effet la même énergie, et sont donc susceptibles de se combiner fortement. Néanmoins, la discussion présente offre un intérêt dans la mesure où elle est pertinente pour la compréhension des OM d'une molécule diatomique homonucléaire du type A_2 .

Finalement, si l'on partait de $\varphi_{a(b)} = 2p_{x,a(b)}$ (ou $\varphi_{a(b)} = 2p_{y,a(b)}$) dans (5.16), on obtiendrait

– Orbitale liante, (figure 5.11)

$$1\pi_{x,u} \propto (2p_{x,a} + 2p_{x,b})$$

– Orbitale antiliante, (figure 5.12)

$$1\pi_{x,g} \propto (2p_{x,a} - 2p_{x,b})$$

Notons que les deux niveaux orbitaux associés à ces OM sont doublement dégénérés.

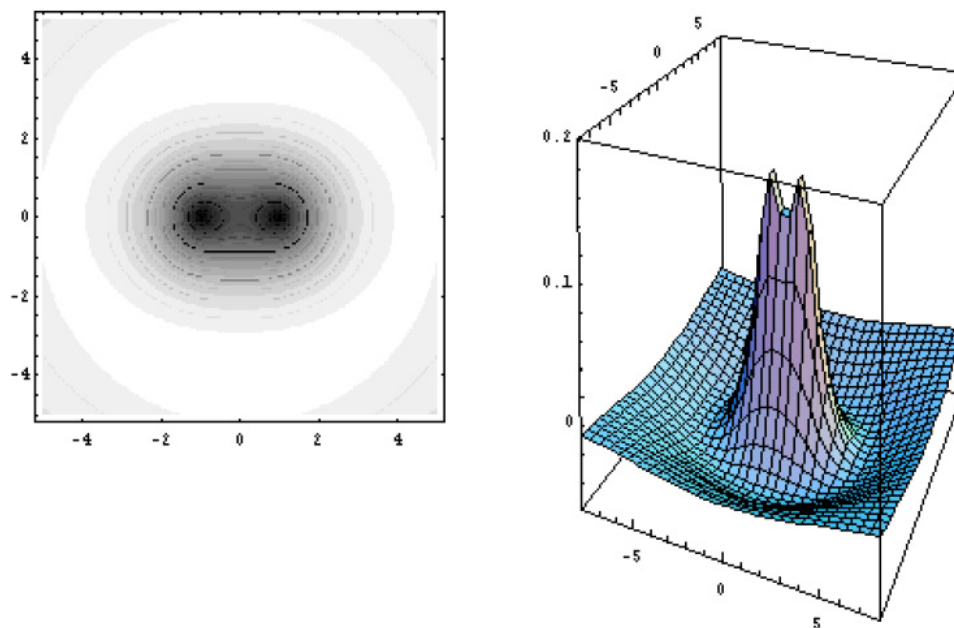


FIG. 5.9 – Représentation photographique de l'orbitale antiliante $2\sigma_g$ accompagnée d'une représentation 3D de l'orbitale vue dans un plan contenant l'axe internucléaire.

5.4.2 Le fluorure d'hydrogène, HF

Les dix électrons de la molécule HF nous obligent à construire au moins cinq orbitales moléculaires pour les décrire. Dans la description la plus simple, utilisant une base d'orbitales atomiques appelée **base minimale**³, on ne retiendrait que les orbitales atomiques suivantes

- l'orbitale $1s$ pour l'hydrogène,
- les orbitales $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ et $2p_z$ pour le fluor.

Les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques centrées sur les deux atomes font donc appel à l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Si l'on définit l'axe z comme étant l'axe internucléaire de la molécule, alors $S_{1s,2p_{x(y)}}$ est nulle, et les orbitales $2p_{x(y)}$ du fluor ne se mélangerait jamais avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Elles resteront inchangées, et deviennent des orbitales moléculaires dites *non-liantes*. Il reste donc pour le fluor trois orbitales susceptibles

³Dans les calculs de chimie quantique, on définit une base minimale, pour une molécule donnée, comme étant celle constituée de toutes les OA des couches occupées dans la configuration de l'état fondamental atomique des atomes constituant la molécule.

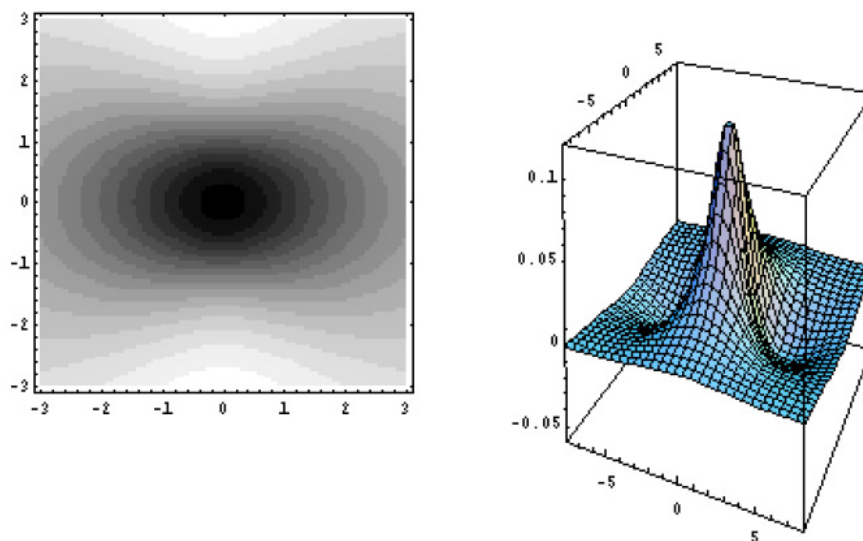


FIG. 5.10 – Représentation photographique de l'orbitale antiliante $3\sigma_g$ accompagnée d'une représentation 3D de l'orbitale vue dans un plan contenant l'axe internucléaire.

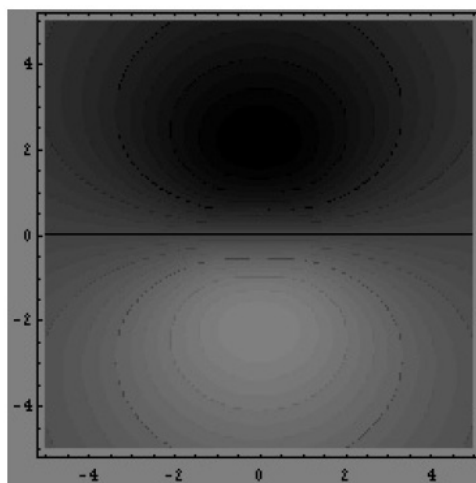


FIG. 5.11 – Représentation photographique de l'orbitale liante $1\pi_{x,u}$.

de se combiner avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène, soit les orbitales $1s$, $2s$ et $2p_z$. Examinons leur énergie en comparaison avec l'énergie de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène ($-0,5$ u.a.) ; on

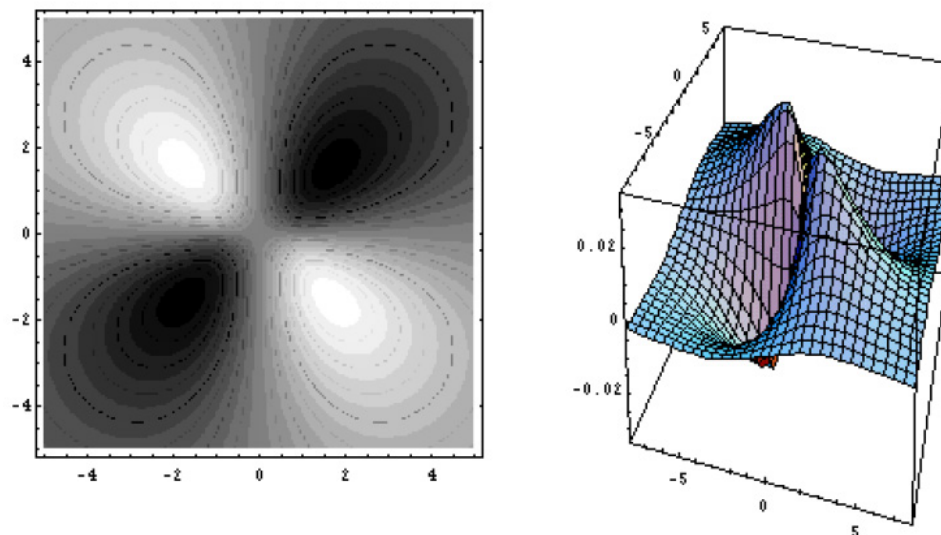


FIG. 5.12 – Représentation photographique de l'orbitale antiliante $1\pi_{x,g}$ accompagnée d'une représentation 3D de l'orbitale vue dans un plan contenant l'axe internucléaire.

estime que

- $\epsilon_{1s}(F) \simeq -37,8$ u.a.,
- $\epsilon_{2s}(F) \simeq -1,44$ u.a.,
- $\epsilon_{2p}(F) \simeq -0,68$ u.a.

À cause de sa disposition énergétique bien plus profonde, l'orbitale $1s$ du fluor ne se mélangerait pratiquement pas avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Même l'orbitale $2s$ du fluor ne se mélangerait que faiblement avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Il ne reste donc que l'orbitale $2p_z(F)$ qui peut se combiner de façon appréciable avec l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. On peut donc établir que, qualitativement, les six premières orbitales moléculaires de HF seront, dans l'ordre d'énergie croissante :

- $\psi_1 \simeq 1s(F)$ avec $\epsilon_1 \simeq \epsilon_{1s}(F)$, orbitale *non-liante*,
- $\psi_2 \simeq 2s(F)$ avec $\epsilon_2 \simeq \epsilon_{2s}(F)$, orbitale *non-liante*,
- $\psi_3 \simeq 1s(H) + t2p_z(F)$, $t < 1$, avec $\epsilon_3 < \epsilon_{2p}(F)$, orbitale *liante*,
- $\psi_4 = 2p_x(F)$, $\psi_5 = 2p_y(F)$, avec $\epsilon_4 = \epsilon_5 = \epsilon_{2p}(F)$, niveau doublement dégénéré. Ce sont des orbitales *non-liantes*,
- $\psi_6 \simeq r1s(H) + 2p_z(F)$, $r < 1$, avec $\epsilon_6 > \epsilon_{2p}(F)$, orbitale *anti-liante*.

La figure 5.13 illustre ces résultats sous forme d'un diagramme de corrélation de niveaux d'énergie.

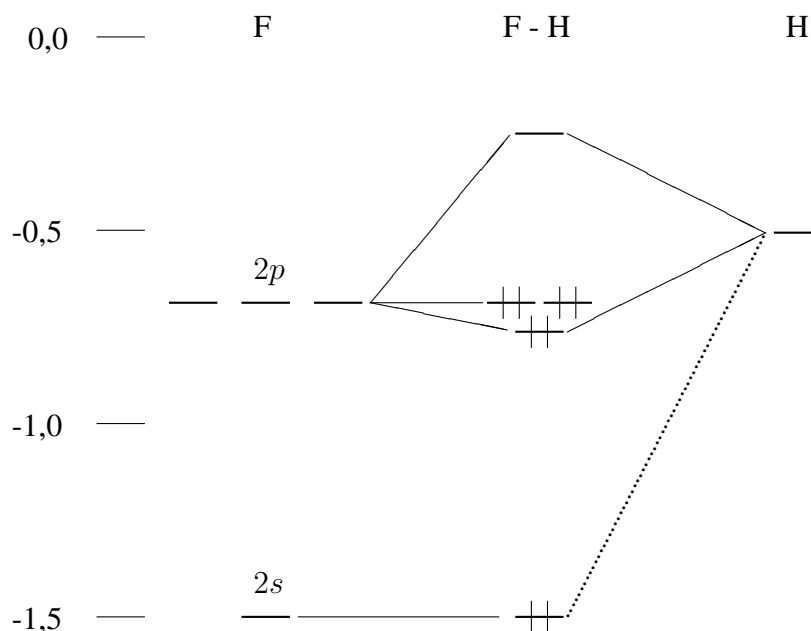


FIG. 5.13 – Diagramme de corrélation des niveaux d'énergie atomiques et moléculaires de HF

5.4.3 Les molécules H_2O et BeH_2

Le cas de H_2O

On considérera ici cette molécule plane dans le système de coordonnées de la figure 5.14, où tous les noyaux se trouvent dans le plan xz, et l'axe de symétrie du système coïncide avec l'axe des z. La base minimale des orbitales atomiques est constituée

- des orbitales $1s(H_i)$, $i = 1, 2$, des deux hydrogènes,
- des orbitales $1s(O)$, $2s(O)$, $2p(O)$ pour l'oxygène.

Comme dans le cas précédent on s'attend à ce que l'orbitale $1s(O)$ reste pratiquement inchangée, et devienne simplement une orbitale de coeur non-liante de la molécule. L'orbitale $2p_y(O)$ de l'oxygène ne se recouvrant pas avec les orbitales $1s(H_i)$, elle devient aussi une orbitale non-liante. Seules les orbitales $2s(O)$, $2p_z(O)$ et $2p_x(O)$ peuvent se combiner avec

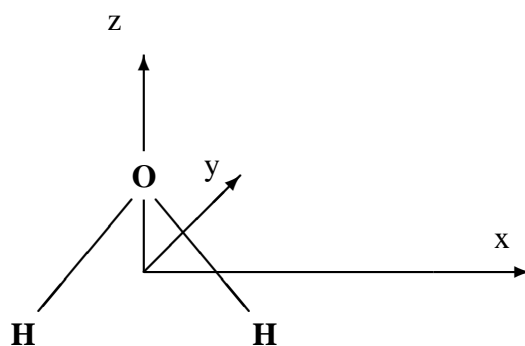


FIG. 5.14 – Système de coordonnées utilisé dans la définition des orbitales atomiques de H_2O

les deux $1s(H_i)$. La symétrie du système impose le remplacement de ces deux orbitales hydrogénoïdes par les combinaisons linéaires adaptées à la symétrie suivantes :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(H_1) + 1s(H_2)],$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(H_1) - 1s(H_2)].$$

De ces deux fonctions φ_1 est de même type de symétrie (type dite a_1) que $2s(O)$ et $2p_z(O)$. Ces trois fonctions se combinent pour donner trois orbitales moléculaires du type a_1

$$\psi_{a_1} \equiv c_1 2s(O) + c_2 2p_z(O) + c_3 \varphi_1.$$

En supposant $c_1 > 0$, la première orbitale a_1 est caractérisée par $c_2 < 0$ et $c_3 > 0$. C'est une orbitale fortement liante, et son énergie est telle qu'elle est la plus profonde des orbitales moléculaires de valence considérées. L'orbitale a_1 de plus haute énergie est caractérisée par $c_2 < 0$ et $c_3 < 0$. Elle est fortement antiliante. La dernière orbitale du type a_1 est non-liante ; son occupation complète, avec celle de l'orbitale non-liante $2p_y$, permet d'écrire la molécule avec deux paires d'électrons 'libres'.

La deuxième combinaisons linéaires des orbitales $1s$ hydrogénoïdes, φ_2 , est de même symétrie que $2p_x(O)$ (symétrie b_2) ; leur combinaison linéaire donne deux orbitales moléculaires du type b_2

$$\psi_{b_2} = c_4 2p_x(O) + c_5 \varphi_2,$$

dont l'une est liante, l'autre antiliante.

La figure 5.15 montre les niveaux d'énergies orbitales de H_2O , ainsi que leur schéma d'occupation par les électrons de valence de la molécule. On y trouve aussi, pour fins de comparaison, les niveaux des orbitales correspondantes pour la molécule linéaire BeH_2 qui compte quatre électrons de moins que H_2O .

Le cas de BeH_2

Pour ce cas, il suffit de remplacer les orbitales de l'oxygène du cas précédent par celles de Be . La base minimale est donc constituée

- des orbitales $1s(H_i)$, $i = 1, 2$, des deux hydrogènes,
- des orbitales $1s(Be)$, $2s(Be)$, $2p(Be)$ pour l'oxygène.

Encore une fois $1s(Be)$ reste une orbitale de coeur tandis que, compte tenu de la linéarité de BeH_2 , les orbitales de valence seront formées par combinaison de φ_1 avec $2s(Be)$ et de φ_2 avec $2p_z(Be)$. Les orbitales $2p_{x(y)}(Be)$ resteront inchangées et sont des OM non-liantes. On a donc :

- orbitale $1\sigma_g(u)$ (anti)liante :

$$1\sigma_g = 2s(Be) \pm c\varphi_1$$

- orbitale $2\sigma_g(u)$ (anti)liante :

$$1\sigma_g = 2p_z(Be) \pm c\varphi_2$$

- orbitales π , nonliantes, les $2p_{x(y)}(Be)$.

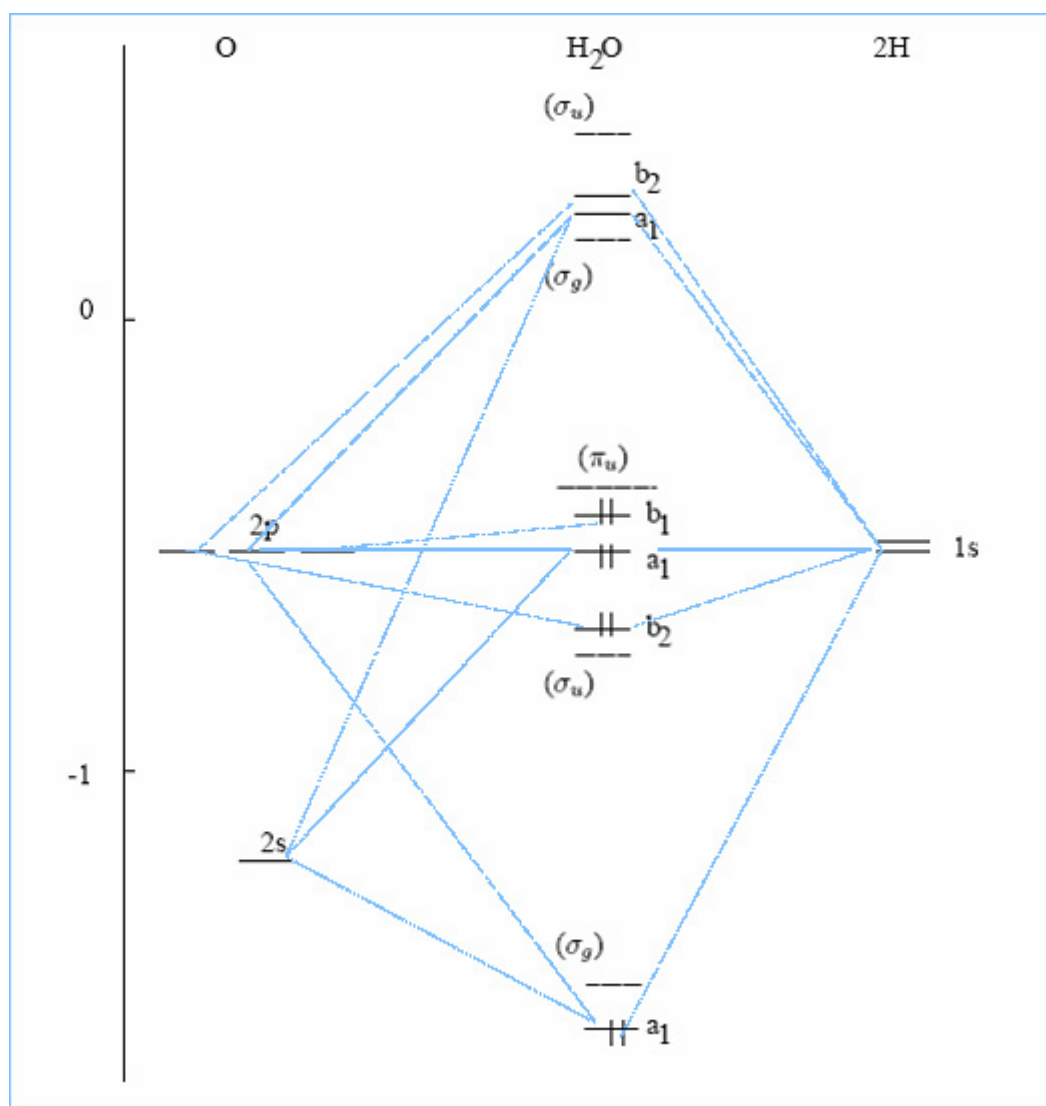


FIG. 5.15 – Niveaux d'énergies orbitales de H_2O , ainsi que leur schéma d'occupation par les électrons de valence de la molécule. On montre aussi, en tirets, les niveaux des orbitales correspondantes pour BeH_2

5.5 Exercices

- On a vu que, pour une molécule diatomique du type X_2 , la combinaison linéaire de 2 OA φ_a, φ_b d'un type donné centrées sur les 2 atomes X_a, X_b donne 2 orbitales moléculaires, dont l'une est liante, l'autre antiliante.
Soit φ , l'orbitale $2p_z$, où z est la direction de l'axe internucléaire.
 - Quel est le signe de l'intégrale de recouvrement S_{ab} dans ce cas ?
 - Identifiez l'orbitale liante dans ce cas. Justifiez votre réponse.
- Considérons la molécule LiH , un système de 4 électrons
 - Construisez la base minimale pour ce système.
 - Esquissez qualitativement la composition des trois premières orbitales moléculaires de ce système. Identifiez-les en terme de leur caractère liant, antiliant ou non-liant.
- En utilisant l'expression des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène (voir Ch. 3), vérifiez que les orbitales $n\sigma_{g(u)}$, définies à la section 5.4.1 pour H_2^+ , sont fonctions propres de $\hat{l}_z = (\hbar/i)\partial/\partial\varphi$ avec valeur propre $0 \text{ } \hbar^4$.
- En utilisant l'expression des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène (voir Ch. 3), vérifiez que les orbitales suivantes

$$\pi_{\pm} \propto (2p_{\pm,a} + 2p_{\pm,b})$$

de H_2^+ , sont fonctions propres de $\hat{l}_z = (\hbar/i)\partial/\partial\varphi$ avec valeur propre $\pm \hbar$.

La fonction correspondante obtenue en prenant la même combinaison linéaire de $2p_x$ est-elle une fonction propre de \hat{l}_z ?

- (*) On considère dans ce problème un développement LCAO à 3 OA,

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3.$$

On supposera que les intégrales H_{ij} et S_{ij} sont réelles et que celles connectant les OA φ_1 et φ_3 sont nulles, c.à.d. :

$$H_{13} = 0 = H_{31}, \quad S_{13} = 0 = S_{31}.$$

Ceci correspond à la situation d'interaction

$$\varphi_1 \longleftrightarrow \varphi_2 \longleftrightarrow \varphi_3$$

⁴Voir figure 5.1 pour la définition de l'angle φ en coordonnée elliptique ; il est confondu avec l'angle φ en coordonnée polaire, si l'on prend comme axe polaire (z), l'axe joignant les deux noyaux.

où φ_2 est une OA de pont entre φ_1 et φ_3 .

Pour simplifier davantage l'écriture des équations, on introduira la notation suivante :

$$W_{ij} = H_{ij} - ES_{ij}$$

Cette quantité dépend de E . On supposera que cette dépendance est faible dans ce qui suit.

- (a) Réarrangez la première et la dernière des équations du système linéaire (eq. (5.46) avec $\mathcal{N} = 3$) gouvernant les coefficients c_i pour exprimer c_1 et c_3 en termes de c_2 .
- (b) Substituez les expressions obtenues à la question précédente dans l'équation restante du système linéaire pour obtenir une équation effective pour c_2 . Vérifiez qu'elle est de la forme

$$(\lambda(E) - E)c_2 = 0 \quad (5.54)$$

avec

$$\lambda(E) = H_{22} + \frac{W_{12}}{(H_{11} - E)} + \frac{W_{13}}{(H_{33} - E)} \quad (5.55)$$

- (c) Montrez que l'équation séculaire du problème équivaut à

$$\lambda(E) - E = 0 \quad (5.56)$$

On peut donc la résoudre graphiquement en cherchant les lieux d'intersection du graphique de la fonction $\lambda(E)$ et de la droite $f(E) = E$.

- (d) En utilisant la méthode graphique évoquée à la question précédente, discutez comment les 3 solutions de l'équation séculaire se disposent par rapport aux énergies atomiques $\epsilon_k^0 \equiv H_{kk}$, $k = 1, 2, 3$, dans les 2 cas suivants :

$$i. \quad \epsilon_1^0 < \epsilon_2^0 < \epsilon_3^0$$

$$ii. \quad \epsilon_1^0 < \epsilon_3^0 < \epsilon_2^0$$

- (e) En utilisant les résultats de la question 5a, décrivez qualitativement, pour les cas 5(d)i et 5(d)ii de la question 5d, la composition des OM obtenues dans ce schéma LCAO à 3 AO. Vérifiez la règle LCAO suivante :

”Le nombre de noeuds dans une OM augmente avec son énergie.”

6. On a estimé, à partir du diagramme de niveaux d'énergie orbitale des atomes en fonction de Z , l'énergie des orbitales atomiques de valence de Li et de F (les OA 1s sont bien plus profondes, et ne contribuent pas à la liaison dans LiF)

	2s	2p
F	-2,8 Ry	-1,4 Ry
Li	-0,5 Ry	-0,3 Ry

TAB. 5.2 –

- (a) Calculez la charge nucléaire effective Z_{eff} pour un électron-test dans chacune de ces orbitales atomiques, et de là, en utilisant la formule

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z_{eff}} [3n^2 - l(l+1)]$$

calculez le rayon moyen de ces OA en les supposant hydrogénoïdes.

- (b) Les rayons moyens ainsi calculés nous donne une idée de la grandeur relative des intégrales de recouvrement S_{ab} , où 'a' représente une OA de Li, 'b' une OA de F.

Pour un R fixé, on a établi l'ordre suivant (l'axe z est l'axe internucléaire)

$$|S_{2s_{Li}, 2s_F}| \geq |S_{2s_{Li}, 2p_{z,F}}| > |S_{2p_{Li}, 2s_F}| \geq |S_{2p_{z,Li}, 2p_{z,F}}|$$

Cet ordre est-il raisonnable selon vous ?

- (c) En vous basant sur les informations des questions précédentes, tentez de construire un diagramme de corrélation pour la formation des sept premières orbitales moléculaires $\psi_i, i = 1 - 7$, de LiF à partir des OA. Indiquez les interactions fortes des OA en traits pleins, les interactions faibles en traits pointillés. En négligeant les interactions faibles, esquissez la composition des OM $\psi_i, i = 1 - 7$, de LiF. (Au besoin, utilisez les résultats du problème 5 ci-haut pour l'interaction de 3 OA).
7. L'ion OH^- est isoélectronique à HF. On a proposé que la structure électronique de cet ion peut se décrire comme celle de HF, simplement en remplaçant F par O^- .
- (a) En utilisant les énergies suivantes des OA de F :

	2s	2p
F	-2,8 Ry	-1,4 Ry

TAB. 5.3 –

et en supposant que ces OA sont hydrogénoïdes, estimez le déplacement des deux niveaux 2s et 2p quand l'on passe de F à O^- .

OM	$(\sigma_g 1s)_H$	$(\sigma_g 1s)_C$	$(\sigma_g 2s)_C$	$(\sigma_g 2p)_C$	$\epsilon_{OM}/u.a.$
$1\sigma_g$	-0,0033	0,7067	0,0098	-0,0007	-11,406
$2\sigma_g$	0,1033	-0,0702	0,4557	0,1850	-1,041
$3\sigma_g$	-0,3109	-0,0202	-0,0942	0,4761	-0,683
$4\sigma_g$	1,0594	-0,1157	-0,8059	0,7016	0,484

OM	$(\sigma_u 1s)_H$	$(\sigma_u 1s)_C$	$(\sigma_u 2s)_C$	$(\sigma_u 2p)_C$	$\epsilon_{OM}/u.a.$
$1\sigma_u$	-0,0031	0,7091	0,0188	-0,0042	-11,397
$2\sigma_u$	0,2957	-0,0411	0,3159	-0,3139	-0,776
$3\sigma_u$	-0,9259	0,1220	1,1522	-0,1334	0,353
$4\sigma_u$	0,5989	0,2309	1,2970	1,6753	1,195

OM	$(\pi_u 2p)_C$	$(\pi_g 2p)_C$	$\epsilon_{OM}/u.a.$
π_u	0,6071		-0,441
π_g		0,8814	0,251

TAB. 5.4 – Composition LCAO des OM de C_2H_2

- (b) Discutez les conséquences que peut avoir ce déplacement des niveaux d'énergie de valence de l'élément lourd (X passe de $X = F$ à $X = O^-$) sur la composition des OM de HX à une géométrie nucléaire fixée. (Au besoin, utilisez les résultats du problème 5 ci-haut pour l'interaction de 3 OA).
8. Les orbitales moléculaires de l'acétylène ont été obtenues dans un calcul *ab-initio* au niveau SCF-Hartree-Fock avec une base minimale. On a trouvé commode de définir les combinaisons linéaires de symétrie suivantes des OA :

$$(\sigma_{g[u]} 1s)_H = 1s_{H_1} \pm 1s_{H_2}$$

$$(\sigma_{g[u]} 1s)_C = 1s_{C_1} \pm 1s_{C_2}, (\sigma_{g[u]} 2s)_C = 2s_{C_1} \pm 2s_{C_2}$$

$$(\sigma_{u[g]} 2p)_C = 2p_{zC_1} \pm 2p_{zC_2}, (\pi_{u[g]} 2p)_C = 2p_{x(y)C_1} \pm 2p_{x(y)C_2}$$

en termes desquelles, les OM obtenues sont présentées au tableau 5.4

(a) **OM canoniques**

- Justifiez l'appellation de ces combinaisons de symétrie, ainsi que celle des OM du tableau 5.4.
- Vérifiez que les règles de développements LCAO sont bien respectées.

- iii. Écrivez la configuration de l'état fondamental de l'acétylène en tenant compte de l'ordre énergétique des OM tel que présenté dans ce tableau.
 - iv. En vous basant sur l'analyse des propriétés nodales des OM, tentez de les classer selon leur caractère liant, non-liant ou antiliant par rapport aux liaisons C – H et C – C.
- (b) **OM localisées** Il est utile d'introduire, pour chaque carbone, les orbitales atomiques dites **hybrides** *sp* suivantes :

$$sp_{\pm,C} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_C \pm 2p_{zC})$$

et de définir, en termes de ces OA hybrides, les 4 combinaisons de symétrie

$$sp_g^+ = sp_{+,C_1} + sp_{-,C_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{(\sigma_g 2s)_C + (\sigma_g 2p)_C\}$$

$$sp_g^- = sp_{-,C_1} + sp_{+,C_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{(\sigma_g 2s)_C - (\sigma_g 2p)_C\}$$

$$sp_u^+ = sp_{+,C_1} - sp_{-,C_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{(\sigma_u 2s)_C + (\sigma_u 2p)_C\}$$

$$sp_u^- = sp_{-,C_1} - sp_{+,C_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{(\sigma_u 2s)_C - (\sigma_u 2p)_C\}$$

- i. Esquissez par un schéma la forme des 4 combinaisons linéaires $sp_{g[u]}^{\pm}$. Vérifiez que par rapport à C – O, sp_g^+ est liante, sp_u^+ est antiliante tandis que les $sp_{g[u]}^-$ sont pratiquement non-liantes.
- ii. Ré-exprimez les orbitales $2\sigma_g$, $3\sigma_g$ et $2\sigma_u$ du tableau 5.4 en termes des $sp_{g[u]}^{\pm}$ et des combinaisons de symétrie $(\sigma_{g[u]} 1s)_H$. Notez que l'analyse du caractère de ces trois OM par rapport aux différentes liaisons devient bien plus transparente dans cette nouvelle représentation.

9. Méthode de Hückel

Pour décrire les électrons dans un système (linéaire ou cyclique) de liaisons π conjuguées comportant N centres C

$$> C_1 = C_2 - C_3 = C_4 - C_5 = - = - \dots = C_N <$$

on forme des combinaisons linéaires de N orbitales atomiques $2p_{zk}$, chacune centrée sur un noyau de carbone C_k :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N c_i(2p_{zi}) \quad (5.57)$$

et l'on suppose que, dans la base $\{2p_{zi} \mid i = 1, 2, 3, \dots, N\}$, l'Hamiltonien monoélectronique effectif \hat{h} a des éléments de matrices suivants

$$H_{kl} = \langle 2p_{zk} | \hat{h} | 2p_{zl} \rangle = \begin{cases} \alpha < 0 & \text{si } k = l \\ \beta < 0 & \text{si } k = l \pm 1 \\ 0 & \text{tout autre cas} \end{cases} \quad (5.58)$$

De plus, on ignore le recouvrement d'orbitales atomiques centrées sur des centres différents, c.à.d. l'on écrit $S_{kl} = \delta_{kl}$ ($= 1$ si $k = l$, 0 sinon).

(a) **Ethylène, $N=2$** Considérons d'abord la molécule d'éthylène.

- i. Construisez le système d'équations gouvernant les coefficients c_i du développement (1). écrivez ensuite l'équation séculaire pour ce système, en terme de $x = (\alpha - E)/\beta$.
- ii. Solutionnez l'équation séculaire, et le système d'équations gouvernant les coefficients c_i .
- iii. Décrivez la nature (liante ou antiliante) de deux orbitales engendrées.
- iv. En respectant le principe de Pauli donnez
 - A. la configuration de l'état fondamental de l'éthylène,
 - B. l'énergie totale de cet état,
 - C. la fonction d'onde décrivant cet état.

(b) **1,3-butadiène, $N=4$** Avec $N = 4$, on considère maintenant le 1,3-butadiène. Répétez les étapes décrites aux questions 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4a-b du problème précédent pour ce cas de la molécule de butadiène.

Comparez l'énergie totale obtenue avec l'énergie qu'aurait ce système s'il consistait vraiment de 2 liaisons π localisées ($2 \times$ énergie de l'état fondamental de l'éthylène). La différence est appelée 'énergie de délocalisation' : la délocalisation des électrons tend à stabiliser la molécule de butadiène par rapport au simple assemblage de liaisons π .

- (c) **Cyclobutadiene** On considère maintenant un système cyclique de liaisons π , tel que le cyclobutadiène, un système de 4 électrons.
- Construisez le système d'équations linéaires pour les 4 coefficients c_i . écrivez ensuite l'équation séculaire pour ce système en terme de $x = (\alpha - E)/\beta$.
 - Solutionnez l'équation séculaire pour obtenir les 4 premiers niveaux d'énergie orbitale de ce système.
 - Calculez l'énergie de l'état fondamental du cyclobutadiène. Comparez-la à l'énergie prédite pour le système linéaire 1,3-butadiène. Laquelle des deux configurations, linéaire ou cyclique, est plus stable, selon la théorie de Hückel ?
- (d) **Radicaux allyle et cyclopropényle** Les radicaux allyle et cyclopropényle sont des systèmes à trois électrons π délocalisés sur trois centres. On les étudiera ici par la méthode de Hückel . Pour ce faire, on écrira d'abord, dans les deux cas, le système d'équations linéaires gouvernant les coefficients c_k du développement LCAO des orbitales moléculaires sur des orbitales atomiques $2p_{zk}$.
- Écrivez et solutionnez l'équation séculaire dans les deux cas. Lequel des deux radicaux est plus stable dans son état fondamental ?
 - Solutionnez le système d'équations gouvernant les coefficients LCAO c_k , pour obtenir les trois premières orbitales moléculaires normées du radical allyle. On les dénotera φ_1, φ_2 et φ_3 dans l'ordre d'énergie croissante. Décrivez les propriétés nodales de ces orbitales moléculaires.
 - Pour une orbitale moléculaire donnée, on définit une indice de liaison entre 2 centres k et l par

$$P_{kl} = c_k \cdot c_l$$

et l'on convient de qualifier, vis-à-vis de la liaison $C_k - C_l$, l'orbitale moléculaire de liante si $P_{kl} > 0$, d'antiliante si $P_{kl} < 0$ et de nonliante si $P_{kl} = 0$.

En utilisant ces critères, décrivez le caractère liant, antiliant ou nonliant des orbitales moléculaires obtenues à la question précédente. Obtiendrait-on la même classification en se basant sur les propriétés nodales de ces orbitales ?

- En respectant le principe de Pauli, écrivez la fonction d'onde totale décrivant l'état fondamental du cation allyle

$$> C = CH^+ - C <,$$

un système à deux électrons π .

Données supplémentaires

(a)

$$\begin{vmatrix} \xi a_{11} & \xi a_{12} & \xi a_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \xi a_{21} & \xi a_{22} & \xi a_{21} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \xi a_{31} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & \xi a_{NN} & \end{vmatrix} = \xi^N \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{21} & a_{22} & a_{21} & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{31} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & a_{NN} \end{vmatrix}$$

(b)

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1$$

(c)

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^2(x^2 - 4)$$

(d)

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^2 - 2), \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = (x - 1)^2(x + 2)$$